

Titre: Utilisation des gels ioniques pour l'étude de nanostructures semi-conductrices
Title:

Auteur: Francis Quenneville
Author:

Date: 2016

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Quenneville, F. (2016). Utilisation des gels ioniques pour l'étude de nanostructures semi-conductrices [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2269/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2269/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Clara Santato
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

UTILISATION DES GELS IONIQUES POUR L'ÉTUDE DE NANOSTRUCTURES SEMI-
CONDUCTRICES

FRANCIS QUENNEVILLE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)

AOÛT 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

UTILISATION DES GELS IONIQUES POUR L'ÉTUDE DE NANOSTRUCTURES SEMI-
CONDUCTRICES

présenté par : QUENNEVILLE Francis

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. PETER Yves-Alain, D. Sc., président

Mme SANTATO Clara, Doctorat, membre et directrice de recherche

M. MARTINU Ludvik, Ph. D, membre

DÉDICACE

À mes parents, Stéphanie et Gabriel

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier ma directrice de recherche Clara Santato et le professeur Fabio Cicoira pour m'avoir encadré tout au long du projet. J'aimerais aussi remercier les docteurs Perepichka et Varshney de l'entreprise Polymer Source Inc.

Les échanges culturels et professionnels au sein du groupe de recherche m'ont permis de grandir en tant qu'individu. Un grand merci à mes collègues Jonathan Sayago, Xiang Meng, Shiming Zhang, Eduardo Di Mauro, Prajwal Kumar, Frédéric Venne, Zihui Yi, Olga Berezhetska, Irina Valitova, Gaia Tomasello, Guido Soliveri, Fanny Boubée de Gramont, Elizabeth Hubiz.

L'atmosphère du laboratoire n'aurait pas été autant agréable sans la présence des multiples stagiaires : Camille Girard, Laurie Fontaine, Amel Sarah Nouas, Jaime Nunes Aparicio, Luiz Gustavo Simao Albano et Alexandre Dieplam.

L'expertise et la collaboration de Jeremy Lerner, m'ont permis de devenir un utilisateur autonome du système PARISS. J'aimerais remercier Marie-Hélène Bernier, Christophe Clément et Aliréza Hajhosseini Mesgar pour tous les conseils ainsi que les apprentissages acquis en salle blanche.

J'aimerais tout autant remercier Francis Boutet, Yves Drolet et Jean-Paul Lévesque pour leur constant appui technique tout au long du projet.

Finalement, j'aimerais remercier ma famille pour leur amour et leur appui constant dans ma vie personnelle.

RÉSUMÉ

Ce travail consiste à utiliser des gels ioniques pour application en tant que diélectrique dans des transistors à base de couches minces d'oxyde de tungstène synthétisés par méthode sol-gel.

Les gels ioniques sont constitués d'un copolymère et d'un liquide ionique (sel fondu ayant une température de fusion en dessous de 100°C). Les gels ioniques ont été considérés dans plusieurs études, disponibles en littérature, en tant que milieu diélectrique pour des transistors à base de semiconducteurs organiques. Les gels ioniques communément utilisés pour ces études sont faits à base de deux différents copolymères, c'est-à-dire le poly(styrène-*b*-méthyl métacrylate-*b*-styrène) (SMS) et le poly(styrène-*b*-oxyde d'éthylène-*b*-styrène) (SOS).

L'objectif de cette recherche est d'élargir les connaissances concernant les transistors à base de semiconducteurs inorganiques utilisant les gels ioniques en tant que diélectrique. Plus précisément, des mesures électriques ont permis de définir les performances des transistors; des mesures optiques ont permis de connaître les propriétés d'absorption optique des couches minces; des mesures par microscopie à force atomique (AFM) ont permis de connaître les propriétés morphologiques. Les mesures AFM ont démontré la faible rugosité des couches minces à nature mésoporeuse. Les mesures optiques et morphologiques ont mis à nus le compromis à atteindre entre la minimisation de la diffusion optique et la maximisation de l'aire de la surface du semiconducteur interfacé au gel ionique pour des applications des couches minces dans des dispositifs électrochromiques. C'est-à-dire des transistors qui changent de couleur lors de la modulation du courant.

Après avoir vérifié la reproductibilité des dispositifs en caractérisant deux dispositifs identiques, deux transistors avec épaisseurs du gel différents ont été produits. La capacitance du gel n'est pas affectée par son épaisseur contrairement à la résistance. On s'attend donc que la différence d'épaisseur engendre une différente constante de temps de réponse des transistors.

D'un point de vue électrochimique, la voltammétrie cyclique a été utilisée pour connaître le comportement redox des couches minces exposées à l'ion gel. La spectroscopie d'impédance électrochimique était la technique de choix pour connaître la capacitance des couches minces interfacés aux gels ioniques. Les mesures électriques effectuées concernent les caractéristiques de type output et transfer. Les caractéristiques output ont permis de reconnaître le bon fonctionnement des transistors. Les caractéristiques de transfer ont permis de déterminer la tension de seuil et la

pente sous le seuil aussi bien que la densité de porteurs de charge (au moyen du courant de déplacement). Puisque la pente sous le seuil est de l'ordre de 2 V/décade, les dispositifs sont limités aux applications à faibles fréquences. Avec la capacitance totale, la mobilité des charges par effet de champs (selon le modèle des transistors MOSFET) est calculée.

Bien qu'au départ, l'hypothèse était qu'une différente géométrie des filtres pour soutenir le gel ionique pouvait affecter la performance des dispositifs, deux dispositifs avec une différente géométrie de filtre ont été caractérisés. Les résultats suggèrent que la géométrie du filtre a une influence négligeable sur la performance des dispositifs par rapport au niveau d'oxydation du couche mince d'oxyde de tungstène.

La géométrie du dispositif et la nature des contacts source et drain ont un effet important sur le dispositif. Un dispositif basé sur des contacts en oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) et un en or (Au) ont été caractérisés. Le dispositif avec électrodes en or est obtenu par évaporation de l'or tandis que le dispositif à base d'électrodes en ITO est obtenu par gravure chimique à l'acide chloridrique.

L'hypothèse de base était que l'effet de la nature des contacts source et drain allaient affecter la performance par la différence de travail de sorti à l'interface des contacts avec le semi-conducteur. Les résultats finaux démontrent qu'en plus du travail de sortie, la géométrie du dispositif pourrait aussi jouer un rôle important dans l'établissement de performances du dispositif.

ABSTRACT

This work aims at using ionic gels for application as dielectric layer in tungsten oxide based transistors synthesized by sol-gel method.

Ionic gels consist of a copolymer and an ionic liquid (molten salt having a melting temperature below 100 ° C). Ionic gels have been considered in several studies, which are available in literature, as a dielectric medium for transistors based on organic semiconductors. Ionic gels commonly used for these studies are made on basis of two different copolymers, that is to say the poly(styrene-*b*-methyl methacrylate-*b*-styrene) (SMS) and poly(styrene-*b*-ethylene oxide-*b*-styrene) (SOS).

The objective of this research is to expand knowledge about inorganic semiconductor based transistors using ionic gels as dielectric. Specifically, electrical measurements were used to define the performance of transistors; optical measurements made it possible to see the optical absorption properties of thin films; measures by atomic force microscopy (AFM) allowed to know the morphological properties. AFM measurements showed low roughness of mesoporous tungsten oxide thin films. Optical and morphological measurements demonstrate the compromise between minimizing the optical scattering and maximizing the surface area of the semiconductor interfaced by an ion gel for applications of thin films in electrochromic transistors. That is to say transistors which change color during the current modulation.

After verification of the devices reproducibility by characterizing two identical transistors, two devices with different gel thicknesses were produced. The capacitance of the gel is not affected by its thickness unlike the resistance. It is therefore expected that the difference in thickness causes a different transistor constant response time.

From an electrochemical standpoint, cyclic voltammetry was used to get the thin films redox behavior exposed to the ion gel. Electrochemical impedance spectroscopy was the technique of choice for knowing the capacitance of the thin layers interfaced to ionic gels. The electrical measurements performed concern output type characteristics and transfer. The output characteristics have allowed recognizing the proper transistors operation. The transfer characteristics were used to determine the threshold voltage and the subthreshold swing as well as the charge carrier density (by means of the displacement current). Since the subthreshold swing is

of the order of 2 V/decade, the devices are limited to low frequency applications. With the total capacitance, charge mobility by field effect (depending on model MOSFETs) is calculated.

Although initially, the assumption was that a different geometry filters to support the ionic gel could affect the devices performance, two devices with different filter geometry have been characterized. The results suggest that the filter geometry has a negligible influence on the device performance compared to the level of oxidation of the tungsten oxide thin film.

The devices geometry and the source and drain contacts nature have a significant effect on the device. A tin oxide doped with indium contacts (ITO) based device and a gold (Au) based device have been characterized. The gold electrodes based device is obtained by gold evaporation while the ITO based device obtained by wet chemical etching using hydrochloric acid.

The basic assumption was that the source and drain nature would affect the performance by the difference work function at the interface with the semiconductor. The final results show that not only the work function but also the device geometry could play an important role in the device performance.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES	XII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVII
LISTE DES ANNEXES	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Explication de la problématique.....	1
1.2 Objectifs de la recherche	4
1.3 Caractérisation des transistors	5
1.3.2.1 Interface entre un métal et un semi-conducteur	8
1.3.2.2 Empilement métal, isolant et semi-conducteur	9
1.4 Revue de littérature	10
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	29
2.1 Fabrication des dispositifs	29
2.2 Caractérisation électrique et électrochimique	37
2.3 Caractérisation optique.....	40
2.4 Caractérisation morphologique	42
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	44
3.1 Caractérisation électrique	44

3.2	Caractérisation optique.....	60
3.3	Caractérisation morphologique	69
CHAPITRE 4 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		73
RÉFÉRENCES.....		91
ANNEXES.....		96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Transitions de phase pour l'oxyde de tungstène à l'état massif [22], [23].....	15
---	----

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Illustration du modèle de base pour les transistors à couches minces. Reproduction autorisée de [11].	6
Figure 2: Interface métal/semi-conducteur type n. Reproduction autorisée de [8]	9
Figure 3: Empilement Métal, Oxyde, Semi-conducteur. Reproduction de [8]	9
Figure 4: Arrangement W et O dans WO_3	12
Figure 5: Représentation graphique des orbitales d	13
Figure 6: Perte de dégénérescence énergétique des orbitales par la répulsion électronique des orbitales d de l'ion métallique avec l'orbitale p de l'oxygène [16]	14
Figure 7: Structure chimique des copolymères utilisés pour la synthèse de gels ioniques: PS-PEO-PS (poly(styrène- <i>b</i> -oxyde d'éthylène- <i>b</i> -styrène)) et PS-PMMA-PS (poly(styrène- <i>b</i> -methyl de méthacrylate- <i>b</i> -styrène))	17
Figure 8: Liquide ionique utilisé pour la synthèse de gels ionique ([EMIM][TFSI] : 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide).....	17
Figure 9: Évolution des modèles de la double couche électrique (EDL). Reproduction de [19]...	19
Figure 10: Modèle de Gouy-Chapman-Sterns de la double couche électrique formée à l'interface de l'électrolyte/semi-conducteur ou électrolyte/électrode de grille	19
Figure 11: Mécanismes d'opération des transistors électrolytiques a) Schéma du transistor électrochimique ou à double couche électrique b) mode d'accumulation des porteurs de charges pour un semi-conducteur imperméable (gauche) et perméable (droite) aux ions c) mode de déplétion pour un semi-conducteur dopé dégénéré sans (gauche) et avec (droite) application d'une tension de grille.	21
Figure 12: Schématique de la configuration transistor électrolytique. À noter l'importance d'utiliser une électrode de grille en carbone activée pour optimiser la charge accumulée à l'interface WO_3 /électrolyte.....	23
Figure 13: Schéma du principe d'opération des transistors électrolytiques (EDLT et ECT) à partir du diagramme à bande d'énergie. Reproduction autorisée de [33]	25

Figure 14: Effet du HMDS sur la surface du substrat d'oxyde de silicium [46].....	30
Figure 15: Mesure au profilomètre d'une photorésine de 2.7 μm d'épaisseur déposée sur substrat d'ITO.....	31
Figure 16: Images au microscope optique prise pendant l'optimisation de la dose d'exposition pour la photorésine SPR 220-3.0.....	31
Figure 17 : Image obtenue par microscopie optique des électrodes en or avec dimensions (600 μm x 4 mm. La longueur du canal est de 10 μm).....	32
Figure 18: Image obtenue par microscopie optique des électrodes en ITO (7 mm x 110 μm).....	33
Figure 19: Structure du précurseur de la résine: un copolymère de styrène-divinylbenzène (à gauche) et l'acide sulfonique utilisée pour fixer au polystyrène (à droite).....	35
Figure 20: Étape de sulfonation de la résine qui permet de recharger la résine après l'échange ionique avec le tungstate de sodium.....	35
Figure 21: Configuration expérimentale pour une mesure électrochimique, pour le cas, particulier, d'une électrode WE en rotation.....	38
Figure 22: Voltampérogramme : WO_3 (WE) et carbone activé (CE et REF) interfacé à un gel PS-PMMA-PS/[EMIM][TFSI], caractérisé sous vide dans une configuration transistor avec électrodes en or formant un canal de largeur $W = 4 \text{ mm}$ et de longueur $L = 10 \mu\text{m}$ (les électrodes en Au ont des dimensions de 4 mm x 600 μm).....	39
Figure 23: Différentes composantes optiques pour la caractérisation de couches minces par spectrophotométrie	41
Figure 24: Différents type de configurations pour les prises de mesures sur le spectrophotomètre Lambda 1050.....	41
Figure 25: Transistors à base d'oxyde de tungstène et de gel ionique fait de copolymère SMS et de liquide ionique [EMIM] [TFSI] dans une proportion poids/poids (1:4). Mesure de caractéristiques output (haut) transfer en régime de saturation. $V_{ds} = 1 \text{ V}$ (bas); (a) échantillon B3 et (b) échantillon B4 (formellement identiques).....	46
Figure 26: Diagramme de Nyquist pour un dispositif à base de gel ionique de SMS/[EMIM][TFSI] dans la proportion (1 :4) pour un transistor utilisant des électrodes <i>source/drain</i> en or.	

L'électrode de travail est le canal d'oxyde de tungstène inclus entre les électrodes en or et la contre-électrode et la référence sont court-circuité à l'électrode de grille en carbone activé. 47

Figure 27: Caractéristiques output et transfer pour saisir l'effet de la nature du copolymère employé pour le gel ionique (substrat SiO_2 avec électrodes en or) sur les performances des transistors. Gel appliqué sur un filtre de dimension 4 mm x 9 mm et ayant une ouverture de 2 mm x 5 mm. a) SMS:[EMIM] [TFSI] (1:4) et b) SOS:[EMIM][TFSI] (1:9)50

Figure 28: Deux transistors d'oxyde de tungstène utilisant en tant qu'électrolyte le gel ionique à base de SMS (1:3) avec différentes géométries de filtre. Pour la figure a) : dimension du filtre: 4 mm x 9 mm et ouverture de 2 mm x 5 mm (courbe d'aller); b) : 3 mm x 6 mm et ouverture de 1 mm x 4 mm (courbes aller-retour). Électrodes de source et drain en or.51

Figure 29: Deux transistors à base d'oxyde de tungstène utilisant en tant qu'électrolyte le gel ionique SMS/[EMIM][TFSI] (1:4). Différentes quantité de gel ionique ont été utilisés pour la modulation de la conductance pour a) : $0.06 \mu\text{L}/\text{mm}^2$ (1 μL de solution déposée) b) : $0.27 \mu\text{L}/\text{mm}^2$ (5 μL de solution déposée). Électrodes en or.53

Figure 30: Caractéristiques output pour deux transistors à base d'oxyde de tungstène avec gel ionique incluant SMS et [EMIM][TFSI] avec proportion massique de (1 :4). Dispositif en a) : électrode en ITO, dispositif en b) : électrodes en or. La largeur du canal est de 4 mm pour l'or et 6 mm pour l'ITO. La distance inter-électrode pour l'or est de 10 μm et pour l'ITO 100 μm55

Figure 31: Caractéristiques output normalisées par la géométrie pour les transistors à base de couches minces de WO_3 et de gel ionique à base de SMS/[EMIM][TFSI] utilisant des électrodes en or et en ITO (modification de la figure 30)56

Figure 32: Caractéristiques Transfer sous régime a) linéaire ($V_{ds} = 0,3 \text{ V}$) et b) saturation ($V_{ds} = 1 \text{ V}$), pour des électrodes en or et en ITO.57

Figure 33: Réflexion spéculaire à un angle d'incidence de 8° pour plusieurs épaisseurs de couches minces d'oxyde de tungstène sur substrat de verre (lame de microscope, Cary 7000).....61

Figure 34: Spectres de transmission spéculaire pour différentes épaisseurs de couches minces d'oxyde de tungstène sur substrat de verre (lame de microscope, Cary 7000).....61

Figure 35: Spectres de transmission spéculaire enregistrés au Lambda 1050 avec échantillon en mode transmission pour plusieurs épaisseurs de couche minces d'oxyde de tungstène sur substrat de verre (lame de microscope).....	62
Figure 36: Comparaison des spectres de transmission spéculaire prises aux spectrophotomètres Cary 7000 et Lambda 1050.	63
Figure 37: Intensité relative du faisceau envoyé vers le port échantillon par rapport au faisceau référence enregistrée en mode réflexion avec le spectrophotomètre Lambda 1050 sans couches minces d'oxyde de tungstène et avec module <i>light trap</i>	64
Figure 38: Spectres de diffusion transmise corrigés par les pertes du module <i>light trap</i> enregistré par le spectrophotomètre Lambda-1050 avec échantillon de WO ₃ en mode transmission et module <i>light trap</i>	65
Figure 39: Spectre enregistré au Lambda 1050 avec échantillon en mode transmission (courbe bleue) et réflexion diffuse (courbe verte) avec module <i>light trap</i>	66
Figure 40: Spectres d'absorption obtenus selon l'équation (8) pour différentes épaisseurs des couches minces de WO ₃ sur substrat de verre.....	67
Figure 41: Spectre de transmission spéculaire moyen pour 3 échantillons par épaisseur de couches minces d'oxyde de tungstène sur substrat de verre (lame de microscope)	68
Figure 42: Spectre d'absorption des couches minces d'oxyde de tungstène et variation d'un écart type avec mesure de trois échantillons par épaisseur de couches minces	68
Figure 43: Images AFM d'un substrat de verre obtenue après gravure humide de l'ITO. Gauche : image en hauteur. Droite : image en phase	69
Figure 44: Images AFM d'électrodes en ITO. Gauche : image hauteur. Droite : image en phase	70
Figure 45: Image AFM d'une couche mince de WO ₃ sur oxyde de silicium (1 µm x 1 µm) Gauche : Image en hauteur; Droite : Image en phase.....	71
Figure 46: Image AFM d'une couche mince de WO ₃ sur oxyde de silicium (10 µm x 10 µm)....	71
Figure 47: Logarithme de la densité de puissance spectrale par rapport à la fréquence spatiale de la figure 44	72

Figure 48: Illustration du principe de fonctionnement de la résonance magnétique nucléaire84

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFM	Atomic Force Microscopy
ECT	Electrochemical transistors
EDLT	Transistor à double couches électrique
EGT	Transistor à grille électrolytique
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
[EMIM][TFSI]	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsufonyl)imide
F8BT	Poly(9,9'-dioctyl fluorine-co-benzo thiadiazole)
HIFET	Transistor à effet de champs à isolant hygroscopique
HRTEM	Microscopie électronique à transmission à haute résolution
ISFET	Transistor à effet de champs sensible aux ions
I_{OFF}	Courant de fermeture de canal
MOSFET	Transistor à effet de champs Metal-Oxide Semiconducteur
ODE	Équation différentielle ordinaire
OECT	Transistor organique électrochimique
OFET	Transistor organique à effet de champs
P3HT	Poly(3-hexylthiophene)
PDI	Indice de polydispersité
P(VDF-HFP)	Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)
SAED	Diffraction électronique à surface sélectionnée
SMS	poly(styrène- <i>b</i> -méthyl méthacrylate- <i>b</i> -styrène)
SOS	poly(styrène- <i>b</i> -oxide d'éthylène- <i>b</i> -styrène)
TFT	Transistor à couches minces
μ_{FET}	Mobilité des porteurs de charge par effet de champs

LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Caractérisation des polymères (polymer source Inc.).....	82
Annexe B – Extrapolation de la tension de seuil et détermination de la mobilité par courbe de transfer.....	85

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

À ce jour, le silicium est le matériau le plus connu et le plus utilisé pour la fabrication de composants électroniques. Pour obtenir une réponse à haute fréquence, ces composants sont généralement faits à base de silicium cristallin. Pour obtenir une cristallinité de haute qualité, les techniques de manufactures (méthode Czochralski et Float-Zone) demandent des installations complexes et coûteuses, car elles requièrent des enceintes soit sous basse pression ($\sim 10^{-6}$ Torr) ou à haute température [1], [2].

En revanche, l'électronique organique et plus en général l'électronique basée sur des méthodes de dépôts par solution, offre un bon rapport qualité/prix pour les applications où la réponse des dispositifs demeure à faible fréquence (par exemple, les cartes d'identifications à radiofréquences, les senseurs biomédicales, les livres électroniques, les panneaux d'affichages et les étiquettes intelligentes). Les faibles coûts reliés à ces dispositifs résident dans la possibilité de manufacturer les matériaux organiques à température et pression atmosphérique.

Dans ce projet de recherche, nous explorons les caractéristiques d'un transistor qui a été construit à faible coût en utilisant des méthodes de synthèse sol-gel. L'utilisation de cette méthode permet d'obtenir des couches minces ayant une nanostructure contrôlée, ce qui permet d'augmenter considérablement le rapport d'aire de surface sur le volume total. L'étude du présent projet consiste à caractériser l'interface de cette nanostructure avec un gel ionique. Afin d'étudier les propriétés d'interface et les interactions ions-électrons à l'interface liquide-solide [3], [4], la configuration proposée est un transistor électrolytique. Celui-ci fonctionne à faibles tensions [5], [6] ce qui en fait une technologie révolutionnaire qui peut être agencé à des batteries imprimées de couches minces. Cette configuration hors du commun permet une multifonctionnalité plus importante que celle des transistors conventionnels [7].

1.1 Explication de la problématique

Selon leurs propriétés électriques, les matériaux peuvent être divisés en trois catégories. Il y a les isolants, les semi-conducteurs et les métaux. Les semi-conducteurs intrinsèques, qui ont une conductivité intermédiaire entre les isolants et les métaux, ont une bande interdite (domaine énergétique où la densité d'états électroniques est nulle). De ce fait, sous certaines conditions, leurs propriétés électriques peuvent être modifiées. Les configurations en transistors permettent de varier

le dopage des semi-conducteurs d'intérêt par force électrostatique communément appelé «l'effet de champs». Bien que la configuration transistor ait un bénéfice technologique très important (elle constitue la base de l'électronique), celle-ci permet aussi d'étudier les phénomènes de transport des semi-conducteurs.

Les transistors sont constitués du matériau semi-conducteur, d'un diélectrique et de trois contacts électriques. L'induction de charge dans le semi-conducteur, causée par l'effet de champs, est proportionnelle à la capacitance de la couche diélectrique. À son tour, cette capacitance est proportionnelle à la constante diélectrique et tient une relation réciproque par rapport à l'épaisseur de l'isolant. De ce fait même, l'induction de charge est proportionnel à la constante "k" du diélectrique et inversement proportionnel à son épaisseur. Pour réussir à étudier les phénomènes physiques des semi-conducteurs fortement dopés, l'optimisation de la capacitance du diélectrique est importante.

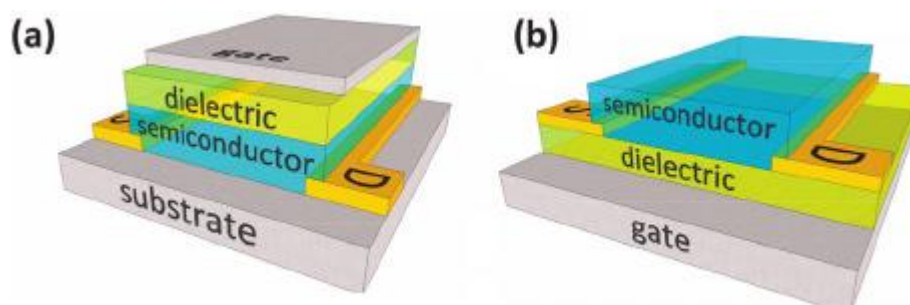


Figure 1: Représentation schématique de la configuration a) *top-gate* et b) *bottom gate* [8]

Pour une configuration "top-gate", minimiser l'épaisseur du diélectrique et créer un contact métallique devient de plus en plus difficile lorsque la couche du semi-conducteur est rugueuse comme il est parfois le cas avec les semi-conducteurs organiques ou les nanostructures. Une alternative à ce problème est d'éviter la déposition des couches sur le semi-conducteur et utiliser une configuration transistor dite "bottom gate". Par contre, le choix d'une telle configuration implique l'utilisation d'un diélectrique solide. Bien que les techniques actuelles bénéficient de matériaux dits à "haut indice k" tel que le pentoxyde de tantale (Ta_2O_5), le dioxyde d'hafnium (HfO_2) ou de zirconium (ZrO_2), minimiser l'épaisseur du diélectrique requiert des méthodes complexes et coûteuses. De plus, une fine couche du diélectrique encourage à la fois le courant de fuite directement à travers la couche d'oxyde ou par courant Fowler-Nordheim lorsqu'une tension est appliquée [9].

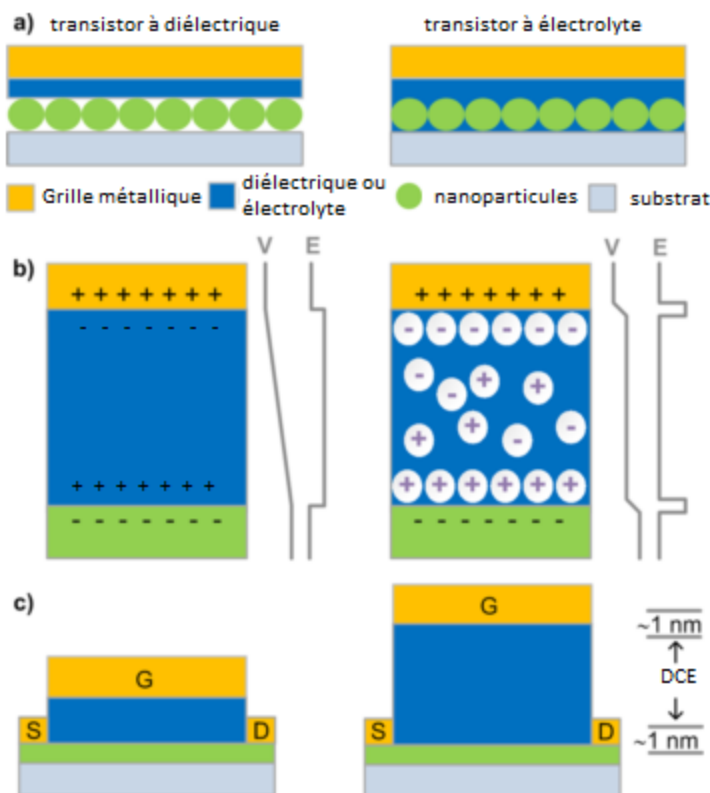


Figure 2: Comparaison entre les transistors à couche diélectrique solide et à couche diélectrique électrolytique a) schéma de comparaison des transistors b) répartition du voltage et du champs électrique c) représentation de l'architecture en transistor pour une structure conventionnelles et avec deux doubles couches électriques (DCE) [10]

Pour remédier à ces différents problèmes, l'étude des semi-conducteurs organiques ou de nanostructures devient favorable avec une configuration transistor électrolytique. Dans un tel cas, la couche diélectrique est remplacée par un électrolyte. La formation d'une double couche électrique minimise l'épaisseur du diélectrique formée à l'interface du semi-conducteur et les ions de l'électrolyte peuvent facilement respecter la rugosité de surface.

La technique qui consiste à fabriquer des transistors électrolytiques permet de pouvoir induire des grandes densités de charge dans les semi-conducteurs par l'application d'un potentiel à l'électrode de grille. Cette technique permet d'avoir des transitions stables et réversibles entre les phases électroniques du semi-conducteur, ce qui facilite l'observation de nouveaux phénomènes de transport de charges, tel que la transition isolant-métal de l'oxyde de zinc [11] ou l'effet Kondo du SrTiO_3 [12].

Les différents types d'électrolytes utilisés peuvent être de type polymériques, liquide ou intermédiaire. Par la nature même des liquides, ceux-ci sont favorisés pour leur haute conductivité et concentration ionique. Un tel choix d'électrolyte requiert cependant une structure de confinement pour garder le liquide en place. À l'inverse, les électrolytes polymériques permettent de bien intégrer les dispositifs mais ont une concentration et une conductivité ionique plus faible. Ils ont aussi un temps de polarisation plus long, ce qui limite le temps de réponse de l'effet de champs des transistors.

Pour simplifier la configuration transistor, il a été démontré qu'une faible concentration (5 à 10 % massique) de copolymère mélangé à un liquide ionique permet de conserver des capacitances spécifiques de l'ordre de ce qui est atteint avec les liquides ioniques tout en bénéficiant d'un électrolyte à l'état quasi-solide. Dans la littérature, ces nouveaux matériaux sont communément appelés gels ioniques ou ionogels.

Le projet de maîtrise présent a pour but l'étude de gels ioniques synthétisés à partir de deux différents types de copolymères pour l'application aux transistors électrolytiques. Ces différents gels ioniques sont comparés afin d'en tirer les avantages et inconvénient dans leur utilisation à l'étude des semi-conducteurs en configuration transistor électrolytique (EGTs). Pour ce faire, une couche mince de nanoparticules d'oxyde de tungstène est utilisé comme semi-conducteur du canal de la configuration transistor.

1.2 Objectifs de la recherche

L'objectif de cette recherche est de fabriquer des transistors électrolytiques à base de gels ioniques et de nanostructures semi-conductrices. Cette configuration permettra d'étudier les propriétés électroniques des nanostructures semi-conductrices ainsi que plusieurs propriétés de l'interface.

Cette étude améliore notre compréhension envers les transistors à doubles couche électriques [3], [4] (EDLTs) en plus de profiter, sous cette configuration, de la possibilité d'observer l'étendue spatiale du dopage ionique à l'échelle micrométrique. Lors de l'application d'une tension à l'électrode de grille le changement spectral en transmission optique du semiconducteur pourra être exploré pour un sous groupe de EDLTs, c'est-à-dire les transistors électrochimiques.

La morphologie des couches d'intérêts sont observées par mesure de microscopie à force atomique (AFM), ce qui permet de caractériser les interfaces.

Les différents mécanismes de dopage, soit le dopage électrostatique et électrochimique qui ont lieu à l'interface gel ionique et semi-conducteur, sont étudiés. Deux différents types de gels à base de polystyrène, polyméthylmétacrylate et poly-oxyde d'éthylène seront étudiés dans un même liquide ionique : le 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide [EMIM][TFSI].

La recherche a aussi pour but d'étudier la fenêtre de stabilité électrochimique des gels ioniques, la capacitance électrochimique de l'interface ainsi que la densité d'états d'interface.

1.3 Caractérisation des transistors

Dans cette section, le principe de fonctionnement qui gouverne les différents types de transistor est revisité afin de converger vers le principe d'opération des transistors électrolytiques. Les modèles théoriques des transistors à couche mince (TFT) et de l'empilement métal-oxyde-semi-conducteur (MOSFET) sont présentés pour mieux assimiler la dynamique des transistors électrolytiques, EGTs.

1.3.1 Transistors à couches minces (TFT)

Pour dériver les équations caractéristiques des transistors à couches minces, un système d'axes où l'abscisse est orientée au long du canal est utilisé (figure 1). Le modèle le plus simple consiste à poser les hypothèses suivantes :

- Le dopage du semi-conducteur est purement électrostatique
- La distribution de charge est linéaire entre le drain et la source
- Le courant provient des charges produites par le dopage électrostatique
- Aucun courant n'est généré à l'intérieur du canal

En référence à la figure 1, nous pouvons évaluer la densité de charges si nous supposons un comportement purement capacitif de l'isolant. Selon ce modèle, la densité de charge à la position x du canal $\rho(x)$ est donnée par la chute de potentiel au travers de l'isolant.

$$\rho(x) = C_{ox}[V(x) - V_g] \quad (1)$$

Où C_{ox} est la capacitance de l'oxyde (ou autre diélectrique), $V(x)$ est le potentiel au point x et V_g est la tension appliquée à l'électrode de grille. Selon la tension appliquée entre les contacts de drain et source, V_{ds} , un champ électrique induit le mouvement des charges accumulées et un courant I_{ds} est enregistré. À partir de la loi d'Ohm et une densité de courant équivalente sur toute la largeur (W) du canal, on obtient :

$$J_{ds} = \sigma E \rightarrow I_{ds} = W\rho(x)\mu E(x) = W\rho(x)\mu \left(-\frac{dV(x)}{dx} \right)$$

Où μ est la mobilité des porteurs de charge, σ est la conductivité électrique et $E(x)$ est le champ électrique appliqué à la position x entre les électrodes drain et source. En remarquant qu'à la position $x = 0$ (à la source) le potentiel est nul et qu'au bout du canal ($x = L$), le potentiel est celui appliqué entre le drain et la source, l'équation différentiel ordinaire (ODE) peut être résolue à l'aide des conditions frontière $V(0) = 0$ et $V(L) = V_{ds}$. À partir de l'équation 1, la densité de charge dépend du potentiel et la résolution de l'équation différentielle mène à l'équation 2.

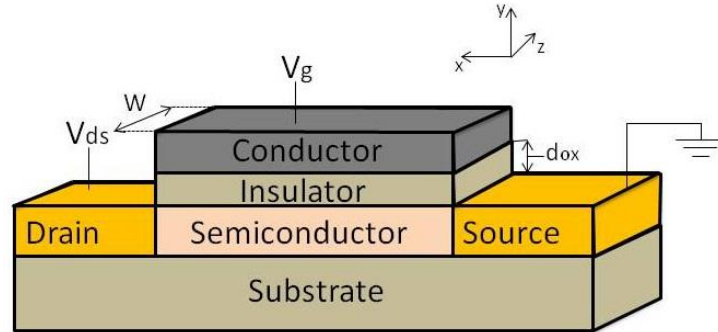


Figure 3: Illustration du modèle de base pour les transistors à couches minces. Reproduction autorisée de [13].

$$I_{ds} = \frac{WC_{ox}\mu}{L} \left[V_g V_{ds} - \frac{V_{ds}^2}{2} \right] \quad (2)$$

À cette étape, la tension de seuil (threshold) est défini (V_{Th}). Cette tension représente la tension requise à l'électrode de grille afin de générer les premiers porteurs de charge supplémentaires dans le semi-conducteur, tel que nous le verrons en détail dans la section 1.3.2.

Pour des valeurs de V_{ds} beaucoup plus petits que le potentiel de grille ($V_{ds} \ll V_g$), le transistor opère dans le régime linéaire ou encore communément le ‘‘régime ohmique’’ et l’équation devient :

$$I_{ds} = \frac{WC_{ox}\mu}{L} (V_g - V_T) V_{ds} \quad (3)$$

En reprenant l’équation 2 pour le cas où le transistor est dit être en régime de saturation, c’est-à-dire qu’après une valeur de potentiel de saturation $V_{ds,sat}$, le courant I_{ds} reste constant pour des valeurs tel que $V_g - V_T \ll V_{ds}$, nous obtenons :

$$I_{ds} = \frac{WC_{ox}\mu}{2L} (V_g - V_T)^2 \quad (4)$$

On peut voir selon les équations 3 et 4 qu’à une mobilité fixe, une capacitance maximale du diélectrique permet de réduire la tension d’opération pour le même courant I_{ds} .

À partir de l’équation caractéristique des transistors à effet de champs, la mobilité (représente la vitesse des porteurs de charge par unité de champ électrique, communément appelé field-effect mobility, μ_{FET}) est extraite par des mesures de courbe caractéristiques de transfert, soit la prise de mesure du courant I_{ds} en fonction de la tension de grille V_{gs} par la relation (5).

$$\mu_{FET} = \frac{2L}{WC} \left(\frac{\delta \sqrt{I_{ds}}}{\delta V_{gs}} \right)^2 \quad (5)$$

Pour la mesure de mobilité au régime linéaire, il est pris en approximation que l’effet de la tension V_{ds} a un effet négligeable sur la répartition des ions dans le canal et on calcul le dopage à partir du courant de déplacement à l’électrode de grille [14].

1.3.2 Transistors MOSFET

L’appellation ‘‘MOSFET’’ provient du fait que ces transistors sont défini par l’empilement d’un semi-conducteur (canal), d’un oxyde (isolant) et d’un métal (électrode de grille). Le modèle de description des transistors MOSFET mène aux mêmes équations que le modèle des transistors à couches minces. Par contre, celui-ci détaille davantage les raisons de dopage électrostatique dans le semi-conducteur à partir des courbures de bandes d’états électroniques dans le matériau semi-conducteur. Cette dernière caractéristique permet d’aller chercher plus de détails sur la tension de seuil.

Pour bien comprendre le principe de fonctionnement des transistors MOSFET, il faut s'intéresser à la dynamique des diagrammes à bande lorsqu'un semi-conducteur est mis en contact avec un métal. Par la suite, l'empilement des couches "MOS" (métal, oxyde, semi-conducteur) permettra de bien comprendre les principes à la base du fonctionnement des transistors MOSFET.

1.3.2.1 Interface entre un métal et un semi-conducteur

Quatre combinaisons d'interface métal/semi-conducteur sont possibles. Tout d'abord, le semi-conducteur peut soit être de type n ou de type p. Ensuite, selon les travaux de sortie du semi-conducteur et du métal (ϕ_s , ϕ_m) une barrière de Schottky ou un contact ohmique est formé.

Prenons l'exemple d'un semi-conducteur n (comme l'oxyde de tungstène étudié dans ce projet de recherche). Les diagrammes à bande d'un métal et d'un semi-conducteur éloignées sont schématisés à la partie 1 de la figure 2. L'affinité électronique χ , les travaux de sortie ϕ_m et ϕ_s , les énergies de Fermi E_F et E_{FS} , les niveaux de la bande de valence E_v (-7.3 eV vs le niveau du vide pour le WO₃) et de la bande de conduction E_c (-4.6 eV vs le niveau du vide pour le WO₃) sont représentés.

Le niveau de Fermi de l'or est de -5.53 eV¹. Le niveau de conduction et de valence de l'oxyde de tungstène est dépendant de la structure du matériau et de l'environnement expérimental.

Lorsque les deux matériaux sont mis en contact, un nouvel équilibre doit être atteint. Pour ce faire, les électrons veulent occuper le niveau énergétique le plus faible. Si le travail de sortie du semi-conducteur ϕ_s (entre 5.95 et 4.6 eV vs le niveau du vide pour le WO₃) est plus petit que celui du métal ϕ_m (5.4 eV vs le niveau du vide pour l'or et 4.7 eV pour l'ITO), certains électrons sont transférés du semi-conducteur vers le métal jusqu'à ce que le niveau de Fermi soit équivalent pour chacun des matériaux. Les structures de bande à l'interface métal/semi-conducteur à un tel équilibre est représentée à la figure 2 (partie 2).

¹ <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/tables/fermi.html>

Suite au déplacement de charge qui a permis d'équilibrer les niveaux de Fermi, une zone de déplétion de largeur W apparaît et mène à une tension interne V_0 . Le manque d'électrons à l'interface du semi-conducteur cause alors la courbure des niveaux de conduction et de valence.

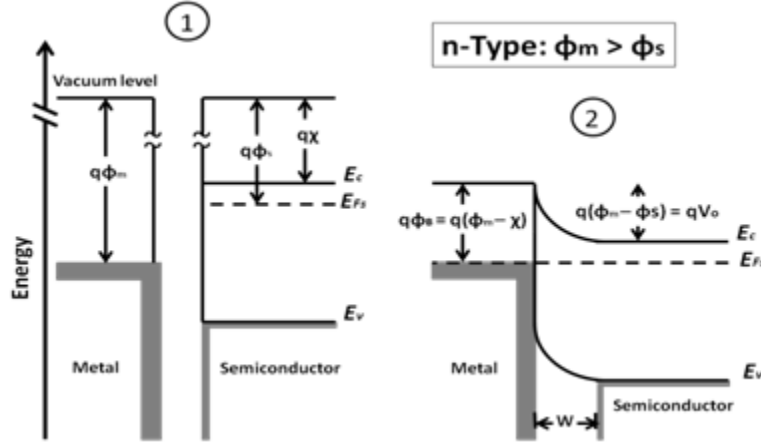


Figure 4: Interface métal/semi-conducteur type n. Reproduction autorisée de [9]

1.3.2.2 Empilement métal, isolant et semi-conducteur

Afin de bien discerner la différence entre l'empilement métal/oxyde/semi-conducteur et l'interface métal/semi-conducteur, le choix d'un semi-conducteur de type n avec un travail de sortie ϕ_s plus petit que le travail de sortie du métal ϕ_m est illustré à la figure 3.

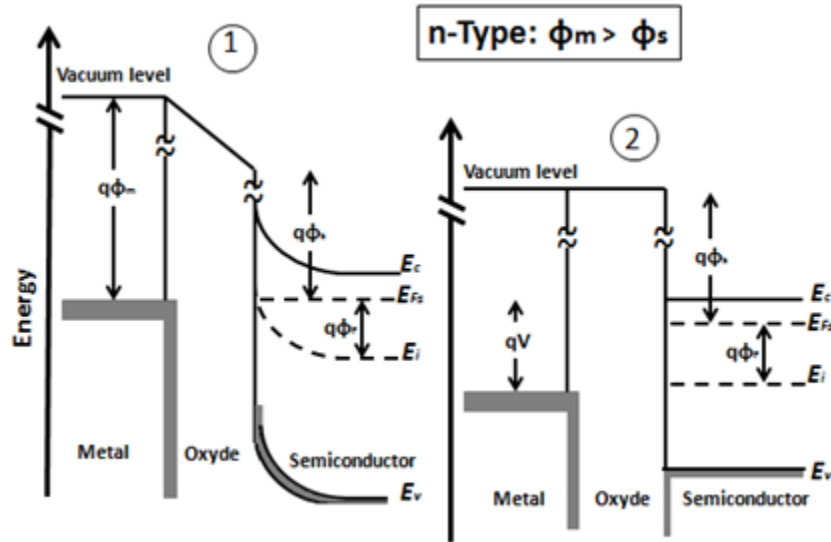


Figure 5: Empilement Métal, Oxyde, Semi-conducteur. Reproduction de [9]

Afin d'obtenir l'équilibre, les niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur doivent s'aligner. Tel que l'on peut voir dans la partie 1 de la figure 3, pour obtenir un tel alignement, les bandes doivent se courber à la surface du semi-conducteur. De ce fait, tel qu'illustré à la partie 2 de la figure 3, une tension V doit être appliquée à la surface du métal afin d'obtenir des bandes plates tel qu'à l'état initial. Cette tension est communément appelée la tension de bande plate et est définie selon $V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_i}{C_i}$. La variable ϕ_{ms} définit la différence de travail de sortie entre le métal et le semi-conducteur, Q_i est la quantité de charge dans la couche isolante et C_i est la capacitance de la couche isolante. La tension nécessaire pour obtenir la condition des bandes plates se résume donc à appliquer un potentiel inverse à la polarisation induite dans la couche isolante $\left(-\frac{Q_i}{C_i}\right)$ ainsi qu'à l'alignement des niveaux de Fermi ϕ_{ms} . À la section précédente, nous avons introduit la tension de seuil V_{Th} . La tension de seuil est définie selon l'équation 7.

$$V_{Th} = V_{FB} + \frac{Q_d}{C_i} + 2\phi_F \quad (7)$$

La variable Q_d est la charge impliquée dans la formation d'une zone de déplétion, ϕ_F est la différence entre l'énergie de Fermi intrinsèque et celle du semi-conducteur dopé.

L'interface MOS est couramment caractérisée par mesure de capacitance en fonction du de la tension appliquée. Cette mesure permet de quantifier la densité d'états d'interface. Lorsque l'on prend mesure de la capacitance spécifique à fréquence élevée C_{HF} et à fréquence plus faible C_{LF} , la densité d'états d'interface D_{it} , est définie par

$$D_{it} = \frac{1}{q} \left(\frac{C_i C_{LF}}{C_i - C_{LF}} - \frac{C_i C_{HF}}{C_i - C_{HF}} \right) \quad (8)$$

Où C_i représente la capacitance du diélectrique à tension V_g nul. La densité d'états d'interfaces est définie par aire de surface et par quantité d'énergie.

1.4 Revue de littérature

Dans cette section, les travaux qui ont été menés afin d'approfondir les connaissances dans le domaine des oxydes de métaux, des liquides ioniques, des gels ioniques, de l'interface gel ionique et semi-conducteur ainsi que les transistors électrolytiques sont présentés afin de bien situer le projet de recherche présenté par rapport à l'état de l'art.

1.4.1 Les oxydes de métaux : l'oxyde de tungstène

L'oxyde de tungstène fait partie des oxyde de métaux et il est constitué d'un ion métallique de tungstène et entouré des ions d'oxygène. Le tungstène peut avoir plusieurs états d'oxydation, ce qui laisse place à plusieurs types possibles d'oxyde. L'ion peut avoir les états W^{3+} , W^{4+} , W^{5+} ou W^{6+} , ce qui produit les oxydes W_2O_3 , WO_2 , W_2O_5 et WO_3 . Les formes non-stœchiométriques les plus connues sont le $W_{18}O_{49}$, $W_{24}O_{68}$ et le $W_{20}O_{58}$.

1.4.1.1 La coloration de l'oxyde de tungstène

Étant reconnu pour être l'oxyde métallique de plus haute efficacité de coloration, l'oxyde de tungstène tient son importance dans les applications issues de l'électrochromisme. Il se colore sous l'application d'une tension négative, ce qui en fait partie un matériau électrochromiques de type cathodique.

La structure cristalline octaédrique, communément comparé à la structure pérovskite, facilite l'insertion et la désinsertion des ions. Les domaines octaédriques sont agencés par partage des coins ou des arrêtes dépendamment du nombre de défaut présents.

Le mécanisme de coloration (pour le WO_3) a été associé à la formation d'un centre de coloration entre l'électron inséré et un défaut positif du réseau (une vacance en oxygène) par Deb en 1972. Le WO_3 est semi-conducteur lorsqu'il est sous l'état décoloré i.e. sans insertion d'ions. L'énergie de Fermi sera située dans la bande interdite, puisqu'il n'y a pas présence d'électrons libres. Sous la coloration, le niveau de Fermi monte dans la bande de conduction (plus précisément dans l'orbitale 5d du tungstène).

Une fois insérés, les électrons sont considérés localisés et occupent la partie la plus basse de la bande de conduction du WO_3 . Le mécanisme responsable pour l'apparition d'une absorption optique est appelé : l'absorption par petit polaron (l'électron qui polarise l'environnement crée une distorsion du réseau) ou transfert de charge intervalence (c'est au sein du même élément, soit le tungstène). Les deux modèles sont en principe bien similaires.

Plus précisément, le consensus général est que l'absorption serait causée par les transitions électroniques entre l'état W^{5+} et W^{6+} . Il a été proposé que l'état W^{4+} joue aussi un rôle primordial à des niveaux d'intercalations plus élevés. Il faut aussi prendre en note qu'à un niveau d'intercalation au dessus de 0.32, la couche mince devient métallique.

Pour les ions insérés, bien qu'ils ne contribuent pas aux propriétés optiques de la couche mince, ils maintiennent leur électro-neutralité et sont responsables pour la dynamique de coloration et de décoloration. Pour le cas des protons, les ions sont localisés près des atomes d'oxygène et peuvent donc former des groupements hydroxyles. Si un 2^{ème} ion est inséré tout près, il est énergétiquement favorable pour l'ensemble de former un 2^{ème} lien hydroxyle au lieu de créer une molécule d'eau. Une revue de littérature est donnée par Granqvist [15] et un article de Vayssière [16] examinent ce mécanisme.

Les couches minces d'oxyde de tungstène peuvent avoir des propriétés bien particulières selon la méthode de synthèse utilisée. Dans ce projet une méthode de synthèse sol-gel a été choisie afin de bénéficier d'une couche mince mésoporeuse à grande aire de surface, ce qui est bénéfique pour l'application aux transistors électrolytiques.

1.4.1.2 Théorie des champs cristallins appliqué à l'oxyde de tungstène

Pendant que certains chimistes travaillaient à la compréhension des complexes coordonnés par des modèles de théorie des liaisons de valence, certains physiciens, tel que Hans Bethe, John Van Vleck et Leslie Orgel développaient une théorie alternative: la théorie des champs cristallins [17]. Cette théorie a permis de comprendre l'effet du champ électrique produit par les ions voisins sur l'énergie des orbitales de valence d'un ion dans un cristal.

La théorie des champs cristallins a été développée en considérant l'oxyde de manganèse (MnO), pour décrire le champ cristallin octaédrique. La structure cristalline de l'oxyde de tungstène est aussi basé sur des mailles octaédriques, d'où notre intérêt pour le MnO.

L'oxyde de manganèse présente un complexe de forme octaédrique où un ion de métal de transition est coordonné à 6 ligands (figure 4).

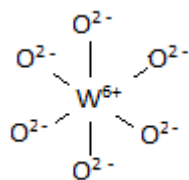


Figure 6: Arrangement W et O dans WO₃

Lorsque l'ion de manganèse est enfoui sous forme de cristal MnO , les électrons qui doivent être ajoutés aux orbitaux atomiques 4s et 4p du Mn^{2+} sont repoussés entre eux. Les trois orbitales 4p sont toujours dégénérées entre elles, car elles sont toutes orientées vers deux ions d'oxygène au coin de l'octaèdre. La répulsion entre les électrons des ions O^{2-} et les électrons des orbitaux 3d sur l'ion métallique de MnO engendre une augmentation de l'énergie des électrons sur les orbitales 3d. Par contre, ces dernières ne seront plus dégénérées, car celles-ci ne sont pas orientées de la même façon par rapport aux ions O^{2-} .

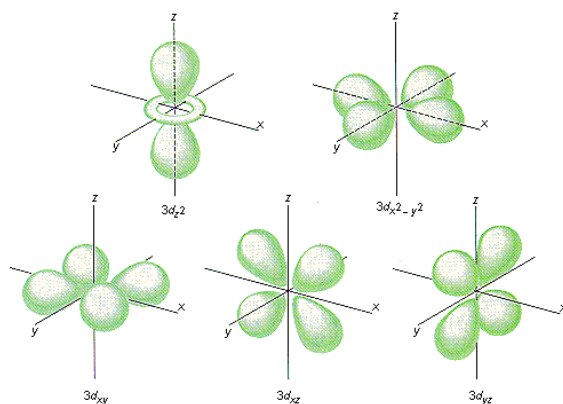


Figure 7: Représentation graphique des orbitales d

En définissant un système de coordonnées XYZ à l'aide des six ions O^{2-} , nous réalisons que 2 ($3d_z^2$ et $3d_{x^2-y^2}$) des 5 orbitales atomiques du manganèse sont orientées vers les ions O^{2-} . Les trois autres orbitales ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$) sont positionnées entre les ions O^{2-} (figure 5). L'énergie de deux de ces orbitaux est donc plus affecté par la répulsion des électrons provenant des ions O^{2-} . De ce fait, l'augmentation énergétique est plus importante, tel que schématisé à la figure 6.

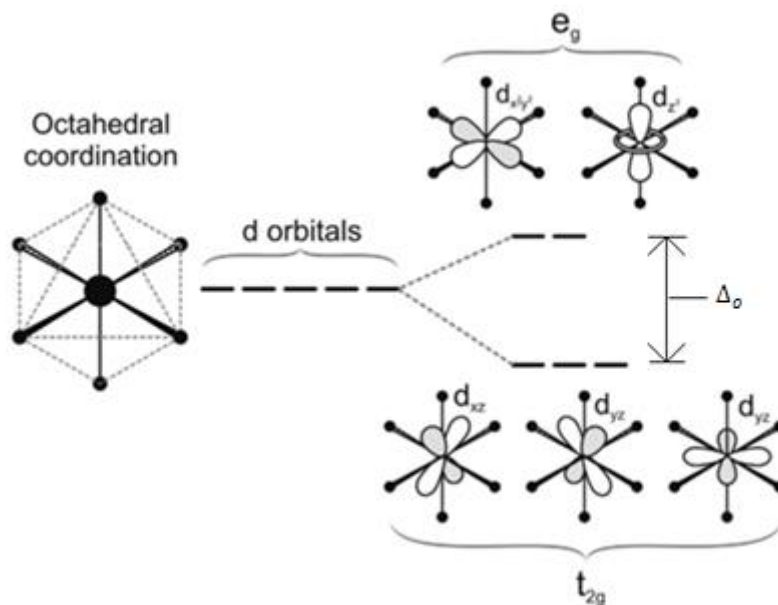


Figure 8: Perte de dégénérescence énergétique des orbitales par la répulsion électronique des orbitales d de l'ion métallique avec l'orbitale p de l'oxygène [18]

On remarque alors que le champ cristallin causé par l'approche des ions O^{2-} permet de briser la dégénérescence énergétique des 5 orbitales 4d. Par convention, les orbitaux ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$) dans un complexe octaédrique sont appelés les orbitales t_{2g} et les orbitales ($3d_z^2$ et $3d_{x^2-y^2}$) sont notées e_g . La façon la plus simple de mémoriser cette convention est en remarquant qu'il y a trois orbitales atomiques dégénérées dans l'ensemble t_{2g} . La différence énergétique des orbitales d est fréquemment représentée par un signe Δ_o .

1.4.1.3 Les transitions de phases de l'oxyde de tungstènes

Tel que spécifié précédemment, la structure de l'oxyde de tungstène est formé d'un assemblage d'octaèdres WO_6 . Ces octaèdres peuvent avoir un partage en reliant les coins et les arêtes dépendamment de la quantité en oxygène. L'oxyde de tungstène est connu pour avoir des transformations de phases selon l'ordre présenté dans le tableau 1 :

Tableau 1: Transitions de phase pour l'oxyde de tungstène à l'état massif

Phases transitions	Temperature [°C]
Monoclinic II (ϵ -WO ₃)	Moins de -43
Triclinic (δ -WO ₃)	-43 à 17
Monoclinic I (γ -WO ₃)	17 à 330
Orthorombic (β -WO ₃)	330 à 740
Tetragonal (α -WO ₃)	740 et plus

À la température de la pièce, les phases stables sont la phase monoclinique I (γ -WO₃) ou triclinique (δ -WO₃). En 1979, Gerand et al. ont démontrés qu'une déshydratation lente de la tungstite (WO₃·H₂O) pouvait amener l'oxyde de tungstène à une phase hexagonale. Cette structure est obtenue à partir d'une structure octaédrique suivant un empilement de plan ab constitué de trois plan A et six plan B octaédriques suivant la forme d'un anneau.

Pour l'oxyde de tungstène nanostructuré, la structure de transition est hautement dépendante de la morphologie de la couche mince qui dépend à son tour de la synthèse utilisée. La réduction de la taille des cristaux de WO_x augmente l'énergie de surface du système qui va réduire la température de fusion et de sublimation. De ce fait, l'oxyde de tungstène sous forme de nanostructures devrait avoir le même diagramme de phase avec des températures plus faibles. Pour des nanoparticules d'oxyde de tungstène WO₃ avec un diamètre entre 2 et 500 nm, Boulova et al. ont publiés les transitions de phase à l'aide de la spectroscopie Raman in-situ. Ils ont montré qu'une augmentation dans le diamètre des particules de 16 à 60 nm augmente la température de transition entre la phase β à la phase α de 430 à 670 °C.

Dépendamment de la morphologie de l'oxyde de tungstène, il peut y avoir plusieurs phases cristallines à la température de la pièce. L'oxyde de tungstène a été synthétisé sous forme de nanoplaquettes (WO₃) à partir d'une anodization électrochimique et la structure cristalline était orthorhombique [19], [20].

Une synthèse hydrothermique a été utilisée pour les nanoparticules de tungstite qui ont été trouvé dans la structure orthorhombique. Les transformations de phase à partir d'orthorhombique à monoclinique, tout en conservant la morphologie de nanoparticules, a été démontré en utilisant la diffraction électronique à surface sélectionnée (SAED) et la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM).

1.4.2 Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont largement utilisés grâce à leur conductivité ionique, leur pression de vapeur négligeable et leur facilité à être utilisé sous forme liquide.

Les liquides ioniques, qui sont des sels fondus ayant un point de fusion en dessous de 100 °C ont été intensivement étudiés pour les applications électrochimique grâce à leur combinaison de propriétés tel que leur transparence optique, la non inflammabilité et la haute stabilité électrique et électrochimique [21].

L'anion de bis(trifluoromethane)sulfonamide est normalement choisi, puisqu'il est moins toxique et plus stable que d'autres ions (tel que le tétrafluoroborate). Cet ion a une dissociation élevée (l'anion est non coordinant) et une conductivité qui est réellement favorable pour les batteries au lithium.

1.4.3 Les gels ioniques

L'expression gel a été mentionnée pour la première fois par Thomas Graham en 1861. À ce temps, le test d'inversion, qui consistait à tourner un pot à l'envers avec le matériau à l'intérieur, indiquait si l'on pouvait l'appeler gel (lorsque le matériau ne tombait point). En 1926, Dorothy Jordan Lloyd a noté qu'un gel était plus facile à reconnaître qu'à définir. La définition la plus acceptée pour ce type de matériau était donnée par Flory en 1974 : Le gel est un ensemble de deux composantes, une dispersion colloïdale avec une structure continue ayant des dimensions macroscopiques, qui sont permanente sur l'échelle de temps de l'expérience et qui agit comme un solide dans son comportement rhéologique.

Dans l'étude présentée, les liquides ioniques à température de la pièce ont été mélangés avec des copolymères de façon à obtenir un électrolyte en gel ionique. Comparé aux liquides ioniques, une perte de la conductivité ionique est accompagnée d'une meilleure stabilité mécanique, ce qui est meilleur pour l'intégration dans des dispositifs.

Les gels ioniques constitués d'un mélange de copolymère et de liquide ionique apportent une structure supramoléculaire en fonction de la différence de solubilité des blocs en fonction du liquide ionique choisi. Ce type de matériaux est distingué par deux catégories. Celles-ci dépendent

si le réseau polymérique est chimiquement ou mécaniquement inter-relié par des blocs insolubles. Dans cette étude, nous avons synthétisés des gels ioniques inter-reliés physiquement à partir de deux différents polymères à trois blocs. Ces deux copolymères sont le poly(styrene-*b*-methyl metacrylate-*b*-styrene) et le poly(styrene-*b*-ethylene oxide-*b*-styrene) mélangé avec le liquide ionique [EMIM][TFSI], (figure 7 et 8). Les deux gels ioniques sont comparés pour l'application dans les transistors électrolytique de façon à obtenir un haut courant à des faibles tensions.

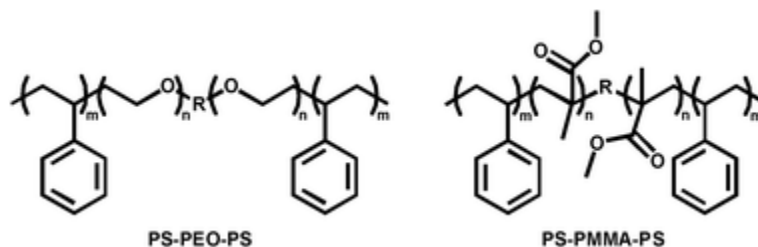


Figure 9: Structure chimique des copolymères utilisés pour la synthèse de gels ioniques: PS-PEO-PS (poly(styrène-*b*-oxyde d'éthylène-*b*-styrène)) et PS-PMMA-PS (poly(styrène-*b*-methyl de méthacrylate-*b*-styrène))

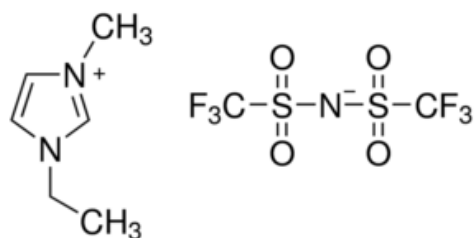


Figure 10: Liquide ionique utilisé pour la synthèse de gels ionique ([EMIM][TFSI] : 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Puisque le polystyrène est un polymère non polaire et que l'oxyde de polyéthylène et le poly(méthacrylate de méthyle) sont tous les deux polaires, lorsque les copolymères sont mélangés avec le liquide ionique, le liquide ionique se mélangera à un réseau vitreux de micelles de polystyrènes et les blocs d'oxyde de polyéthylène ou de poly(méthacrylate de méthyle) formeront des liaisons entre ces agrégats dépourvus du liquide ionique. C'est ce qui confère une rigidité mécanique et une légère perte de conductivité à l'électrolyte.

Il existe plusieurs types de gels qui dépendent de la nature du solide (gélateur) et de la composante liquide. Les gels peuvent être subdivisés par plusieurs catégories puisque qu'ils

peuvent présenter plusieurs caractéristiques différentes. Dépendamment de la nature et des forces de liens qui donnent la structure du gélateur, les gels peuvent être catégorisés en tant qu'organique ou inorganique et physique ou chimique. La nature du composant liquide donne aussi lieu à différentes catégories de gels. Les hydrogels et organogels sont bien connus et incluent de l'eau et du solvant organiques respectivement. Les gels physiques et organiques que nous avons choisis pour ce projet sont les gels ioniques, pour lesquels la composante liquide est un liquide ionique.

Ce gel ionique peut avoir plusieurs caractéristiques intéressantes qui sont contrôlés en faisant varier plusieurs paramètres. Par exemple, différents liquides ioniques ou différent mélanges peuvent être faits.

1.4.4 Interface semi-conducteur et gel ionique

Lorsqu'une tension est appliquée à l'électrode de grille, les interfaces entre un conducteur électronique (nanoparticules de WO_3 ou carbone activé) et un conducteur ionique (l'électrolyte), ont un nouvel équilibre électrostatique qui mène à la formation d'une double couche électrique. Cette double couche est résultante de la migration des ions dans l'électrolyte vers les surfaces solides sous l'application du champ électrique.

Le concept de double couche électrique (EDL) a été introduit par Hermann Von Helmholtz [22]. Il considère l'adsorption d'ions entourés de molécules d'eau à la surface chargée d'une électrode. Le modèle de l'EDL est traité mathématiquement comme une capacitance électrostatique entre les charges induites à l'électrode et celles adsorbées [22]. Par la suite, Gouy et Chapman ont considérés l'effet thermique sur le mouvement des ions. Ils proposent une décroissance exponentielle du potentiel électrique lorsque l'on s'éloigne de la surface de l'électrode vers le liquide. Par contre, ce modèle n'explique pas bien le comportement des doubles couches électriques hautement chargée. Pour remédier à ce problème, le modèle de Gouy-Chapman-Stern a été proposé. Dans ce modèle, les théories de Helmholtz et de Gouy-Chapman sont reliées. Une couche interne de Stern (plan de Helmholtz) et une couche externe de diffusion (couche de Gouy-Chapman) permet d'expliquer la formation des couches ioniques à l'électrode[21].

Par contre, ce modèle ne considère pas l'interaction entre les ions. Dans ce cas, le modèle s'applique seulement pour des électrolytes de concentration ionique faible. Dans le cas des liquides

ioniques à température pièce, cette approximation ne tient plus puisqu'il s'agit de sels fondus et la concentration ionique est très élevée.

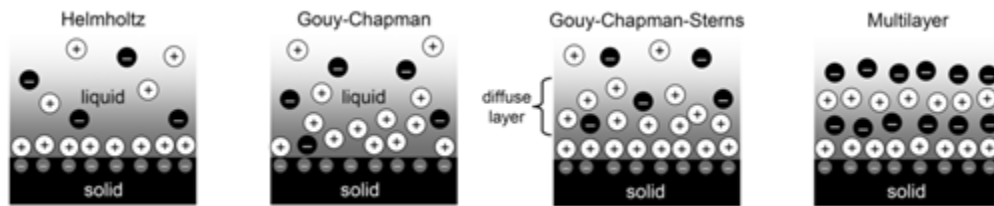


Figure 11: Évolution des modèles de la double couche électrique (EDL). Reproduction de [21]

Un nouveau modèle, dit multicouche est alors proposé pour les électrolytes à haute concentration ionique [23]. Le modèle multicouche explique le plus fidèlement possible les résultats expérimentaux pour certain types d'électrolytes, cependant il ne permet pas de reproduire les tendances observés pour les sels fondus [24]–[26].

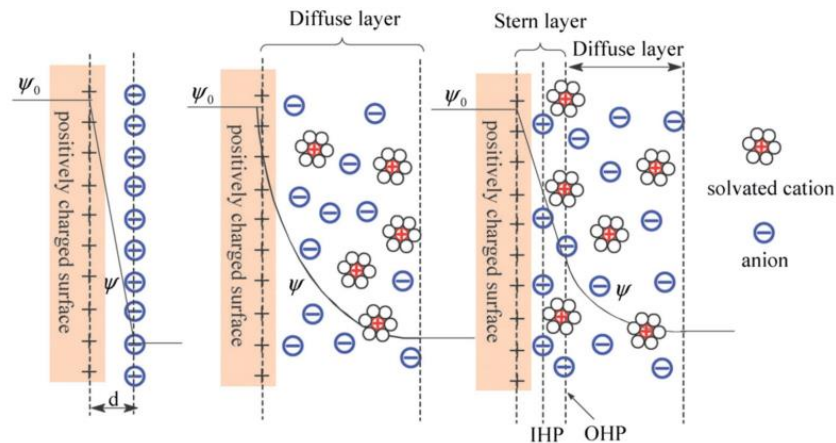


Figure 12: Modèle de Gouy-Chapman-Sterns de la double couche électrique formée à l'interface de l'électrolyte/semi-conducteur ou électrolyte/électrode de grille [27]

Le transistor électrolytique est une approche intéressante qui promet un développement des dispositifs flexibles et à faible consommation énergétique. De plus, cette approche est importante pour l'étude de la physique fondamentale des semi-conducteurs tel que la supraconductivité, le ferromagnétisme et la transition métal-isolant. Finalement, l'étude de diélectrique électrolytique solide est une étape importante dans le développement de ces dispositifs, car non seulement la

densité de charge sera très élevée, mais aussi, elle permettra d'intégrer les dispositifs avec beaucoup d'autres grâce à sa nature entièrement solide.

1.4.5 Transistors électrolytiques : Principe de fonctionnement

L'idée d'utiliser des électrolytes comme couches isolante dans les transistors n'est pas une idée nouvelle. En 1955, Brattain et Garrett ont démontrés que les électrolytes pouvaient être utilisés afin d'ajuster le potentiel de surface des semi-conducteurs dans des dispositifs à points de contact [28]. Par la suite, Wrighton et al. ont exploités la réaction réversible d'oxydation électrochimiques des polymères semi-conducteurs pour fabriquer les premiers transistors micro-électrochimiques. Ces dispositifs ont été utilisés afin d'explorer la dépendance de la conductivité selon le potentiel électrochimique appliqué [29].

Il y a maintenant beaucoup de groupes à travers le monde qui travaillent sur les transistors à base d'électrolyte. De ce fait, plusieurs appellations sont apparues au cours des années: organic electrochemical transistors (OECTs) [30], hygroscopic insulator field-effect transistors (HIFETs) [31], electrical double layer transistors (EDLTs) [32] et ion-sensitive field-effect transistors (ISFETs) [33].

Dans ces dispositifs, la formation d'une double couche électrique permet de moduler le courant du semi-conducteur. Le mécanisme d'opération des transistors électrolytiques dépend en grande partie de la nature du semi-conducteur et de l'électrolyte utilisés.

Dans un premier cas, le semi-conducteur est dit perméable aux ions, c'est-à-dire qu'il laisse les ions de l'électrolyte pénétrer la couche. Dans l'autre cas, les ions sont accumulés à la surface du semi-conducteur et aucune réaction électrochimique n'a lieu. Le mécanisme de dopage dans un tel cas est purement électrostatique. Tel que dans les transistors conventionnels, les transistors électrochimiques peuvent opérer dans un régime d'accumulation ou de déplétion de charge. Ces multiples configurations mènent à quatre types de mécanisme d'opération possibles. Chacun d'eux est résumé à la figure 11.

L'approche d'utiliser les liquides ioniques pour l'application aux transistors électrochimiques a été suggérée en 2007 en utilisant un semi-conducteur d'oxyde d'indium-étain [34]. Depuis lors, il a été utilisé pour plusieurs applications autant d'un point de vue science fondamentales qu'appliquées.

L'influence de l'électrode de grille en fonction de l'opération des transistors électrochimiques a été mise à nu par Tarabella et al en 2010. Dans cet article, ils font mention de l'importance de la nature de l'électrode de grille afin de contrôler le mécanisme de dopage (électrostatique ou électrochimique). Ils démontrent qu'avec un électrolyte à base d'halogénure, une électrode de platine est vu comme une électrode "polarisable" tandis que l'électrode d'argent est "non-polarisable". Ces appellations naissent de l'apparition (ou non) d'une double couche électrique. La double couche électrique n'apparaît pas pour l'électrode en argent, car une réaction électrochimique permet un échange d'électrons constant, ce qui abaisse la chute de potentiel à l'interface.

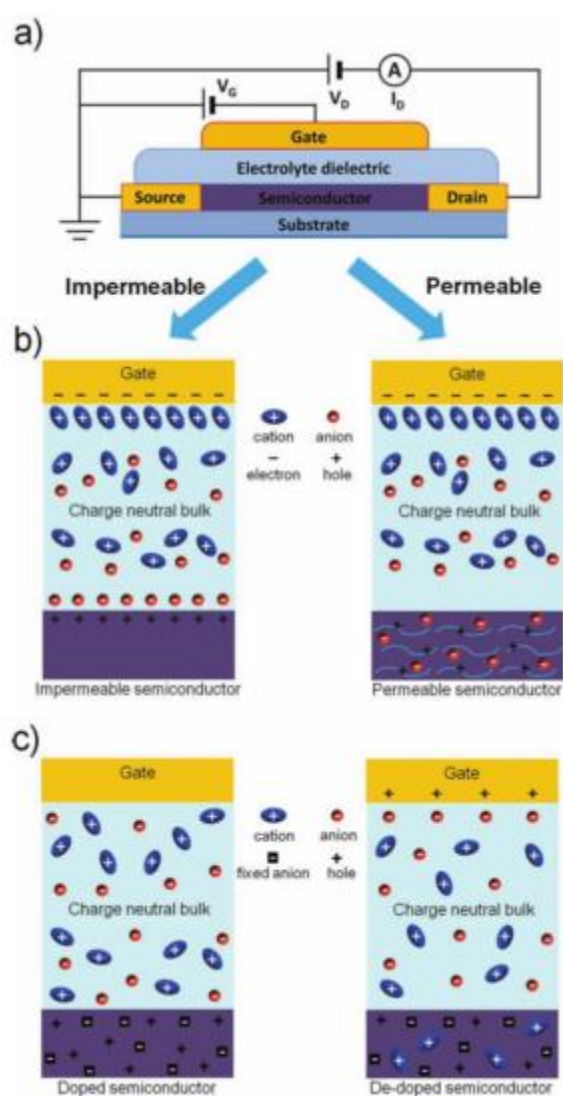


Figure 13: Mécanismes d'opération des transistors électrolytiques

a) Schéma du transistor électrochimique ou à double couche électrique b) mode d'accumulation

des porteurs de charges pour un semi-conducteur imperméable (gauche) et perméable (droite) aux ions c) mode de déplétion pour un semi-conducteur dopé dégénéré sans (gauche) et avec (droite) application d'une tension de grille. [35]

Dans chacune des possibilités d'opération de la figure 11, l'application d'une tension à l'électrode de grille causera la migration des ions aux interfaces grille/électrolyte et électrolyte/semi-conducteur. Les ions à ces interfaces causeront l'écrantage des charges accumulés dans la grille métallique et causeront l'accumulation de charge à la surface du semi-conducteur. La résultante d'une telle dynamique est l'apparition d'une double couche électrique à l'interface grille/électrolyte et électrolyte/semi-conducteur.

Lorsque le dispositif est à l'équilibre, la plupart de la chute de potentiel a lieu à l'interface, et une infime chute du potentiel aura lieu dans la partie massique de l'électrolyte.

Idéalement (n'est pas le cas à cause des impuretés) [36], à l'état d'équilibre, le courant ionique entre l'électrode de grille et la source est nul, puisque lorsque la formation des doubles couches électrique a lieu, aucune force électrostatique existe dans la partie massique de l'électrolyte pour donner lieu à la migration des ions.

À des fins de simplifications, la théorie proposée par Helmholtz sur la formation de double couche électrique est utilisée pour approximer la capacitance formée à l'interface électrolyte/semi-conducteur. Ce qui permet de déduire la densité de charge dans le semi-conducteur. Selon la permittivité du vide ϵ_o , la longueur d'écrantage de Debye λ et la constante diélectrique effective de l'électrolyte k , la capacitance est exprimée selon l'équation 1.

$$C \sim \frac{k\epsilon_o}{\lambda} \quad (1)$$

En comparaison aux diélectriques habituellement utilisés, une longueur typique de Debye d'un nanomètre et une constante diélectrique effective de dix pour les électrolytes permet d'obtenir aisément des capacitance spécifique au-delà de $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Dans l'étude menée, le semi-conducteur d'oxyde de tungstène est nanostructuré, ce qui procure une grande aire de surface. Afin d'optimiser la capacitance totale du dispositif, il faut alors augmenter la surface de contact entre l'électrode de grille et l'électrolyte. Pour ce faire, les travaux

menés par notre groupe de recherche ont permis de converger vers l'utilisation d'une encre de carbone activée [14].

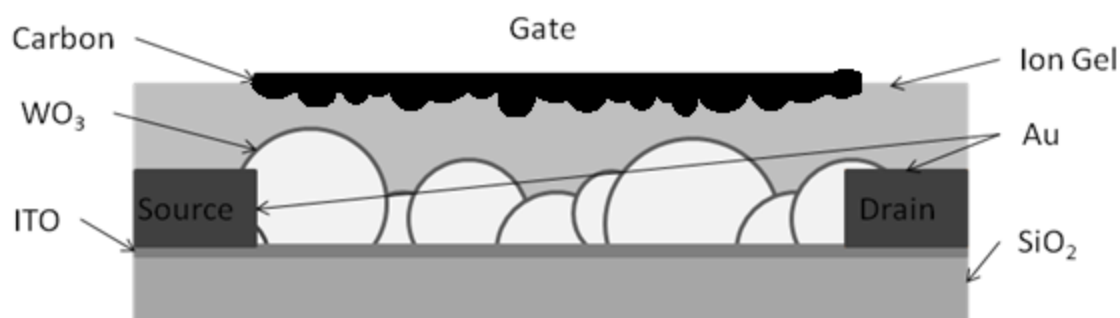


Figure 14: Schématisation de la configuration transistor électrolytique. À noter l'importance d'utiliser une électrode de grille en carbone activée pour optimiser la charge accumulée à l'interface WO_3 /électrolyte

Tout comme les transistors conventionnels, il existe une tension pour laquelle l'électrolyte ne devient plus isolant et une partie significative du courant de grille contribue à abaisser la performance du dispositif. La tension à laquelle ce phénomène a lieu est le 'breakdown voltage'.

Lorsque le semi-conducteur est perméable aux ions de l'électrolyte (colonne droite de la figure 12 b) et c)), ceux-ci diffuseront dans le semi-conducteur pour compenser les charges créées par la formation d'une double couche électrique. Ce procédé de dopage est nommé le dopage électrochimique. Les transistors où ce type de dopage est dominant sont communément appelés les transistors électrochimiques (ECTs). Pour ce type de transistor, le courant est modulé par un processus Faradique. C'est-à-dire qu'une réaction réversible d'oxydoréduction permet de moduler le courant à l'intérieur du semi-conducteur. Il est à prendre note que les ions de chaque polarité vont pénétrer la couche et qu'une des deux polarités sera majoritaire et aura une influence plus importante sur la conductivité du canal.

En général, ce type de dopage induit des changements structuraux du canal dans le semi-conducteur et on peut y anticiper une introduction de désordre dans la couche mince. Pour cette raison, la mesure de mobilité pour les transistors électrochimique est légèrement moins précise, car il est difficile de se défaire complètement de l'influence du dopage électrochimique sur la conductivité du canal. Un avantage des transistors électrochimique est qu'il est possible d'atteindre des courants très élevés en utilisant une couche mince semi-conductrice légèrement plus épaisse.

À la figure 13, le diagramme à bande du transistor ECT est illustré. Pour un canal de type p en mode déplétion, les électrons de la grille seront transférés à l'électrode de source et ne seront pas transférés au semi-conducteur, car le niveau de Fermi de la source est plus bas que le niveau de conduction du semi-conducteur.

Lorsque le même transistor est opéré en mode accumulation, le niveau de Fermi de l'électrode de grille augmente au dépend de celui de la source. La présence de charge positive à l'électrode de source encouragera le transfert d'électrons venant du semi-conducteur vers la source, ce qui participera à doper davantage le canal du semi-conducteur de type p.

Dans le cas des transistors à double couche électrique (EDLTs), le mécanisme de dopage dominant est le dopage électrostatique. La mesure de la mobilité des charges majoritaires est plus précise. Le diagramme à bande illustré à la figure 13 montre le mode de déplétion de ces transistors. Lorsque la tension positive de la grille abaisse le niveau de Fermi de la grille, celui de la source se trouve à augmenter. Parce qu'il s'agit d'un semi-conducteur de type p, le transfert d'électrons de la source vers le semi-conducteur ne sera pas favorable, car le niveau de Fermi de la source sera plus faible que le niveau de conduction du semi-conducteur. L'écrantage des électrons de l'électrode de source par les charges positives du semi-conducteur participera à réduire les charge majoritaires (trous) à la surface du semi-conducteur, d'où le mode de déplétion. Il est à prendre note que dans un tel cas, le nombre de charge dans le semi-conducteur n'a pas changé (autant pour les charges majoritaires que minoritaires). Dans un tel cas, la chute de potentiel dans le semi-conducteur (causé par l'accumulation de charge dans l'électrolyte et à la source) est linéaire.

Finalement, le mode d'accumulation de charge pour un EDLT de type p est aussi illustré à la figure 13. Cette fois, l'augmentation du niveau de Fermi de la grille entraîne l'abaissement de celui de la source. Par la nature "p" du semi-conducteur, le transfert d'électron du semi-conducteur vers l'électrode de source participera à augmenter le nombre de charges majoritaires (trous) à l'interface électrolyte/semi-conducteur pour compenser les ions négatifs de l'électrolyte qui y sont accumulés.

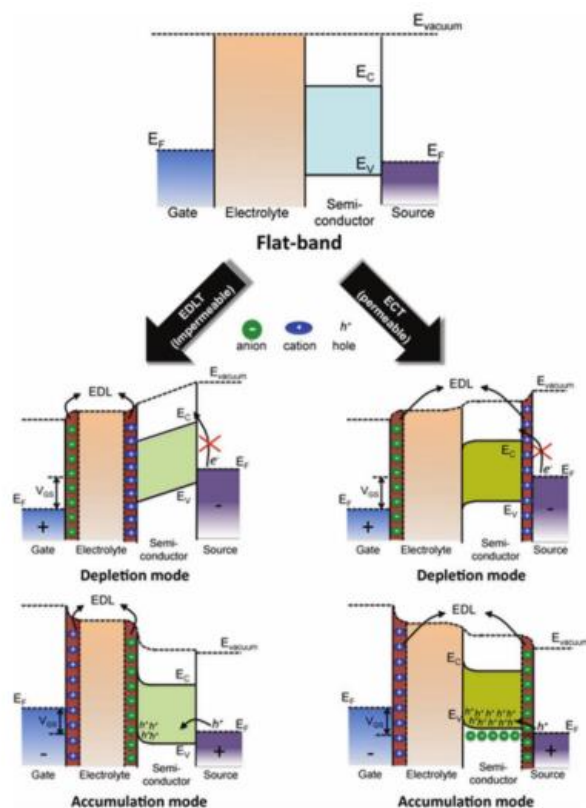


Figure 15: Schéma du principe d'opération des transistors électrolytiques (EDLT et ECT) à partir du diagramme à bande d'énergie. Reproduction autorisée de [35]

Bien qu'ils bénéficient d'une haute capacitance, les transistors électrolytiques souffrent aussi d'une haute capacitance parasitique et d'un courant de fuite source à grille important. Ces dernières caractéristiques contribuent à abaisser le temps de réponse du dispositif et augmente sa consommation énergétique.

1.4.5.1 Utilisation des gels ioniques pour les transistors électrolytiques

Le premier type de gel ionique A-B-A a été reporté en 2007 [37]. Il a été préparé à partir de SOS et [BMIM][PF₆]. Le [BMIM][PF₆] a été utilisé puisqu'il est le liquide ionique le moins sensible à l'humidité. Le système physiquement réticulé est formé par des interactions non-covalentes telles que des ponts hydrogènes ou entre des composants du gel étant thermodynamiquement incompatibles.

He et Lodge ont trouvés une façon de changer la température critique de gélation d'un gel ionique thermoréversible pour l'application de couche diélectrique pour les transistors organique à effet de champs. L'addition de bloc de polystyrène pour former un copolymère penta blocs a permis de monter la température critique de gélation de 17°C à 48°C[38]. Dans cette étude, le phénomène de double fonte pour ce copolymère penta blocs a été investiguée.

Zhang et al. ont étudiés les propriétés viscoélastiques et trouvé que le module de plateau dépend de la masse moléculaire du bloc central et sa concentration tandis que le comportement à haute température est expliqué par la longueur de la chaîne des blocs terminaux [39]. La capacitance de la double couche est presque insensible à la concentration de copolymère. La concentration de copolymère a un effet important sur la conductivité et spécialement lorsque la concentration de polymère excède 20 wt%. Selon Zhang et al. La présence de blocs terminaux doit obstruer la chaîne ionique mais n'affecte pas beaucoup le nombre de densité ionique.

Bhat et al. ont déposés par tournette un mélange de copolymère SOS (10-40-10) avec [EMIM][TFSI] dans un solvant d'acétonitrile (0.7/9.3/90 wt%) pour obtenir un transistor électroluminescent basé sur le polymère poly(9,9'-dioctyl fluorine-co-benzo thiadiazole) (F8BT) [7].

Lee et al. ont utilisés les copolymères PS-PMMA-PS (SMS, 6-125-6) et PS-PEO-PS (SOS, 9.5-48-9.5) pour former des gels ioniques afin d'obtenir une configuration transistor avec différent semi-conducteurs de polythiophène (P3HT and PQT-12) [40]. L'utilisation d'un diélectrique fait de gel ionique afin d'obtenir un dopage électrochimique et électrostatique dans une couche semi-conductrice a permit d'obtenir une mobilité saturée à $1 \text{ Vcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ et la densité de charge était de 10^{14} cm^{-2} . En environ 10 ms ($f = 10 \text{ kHz}$), le mécanisme d'opération est principalement électrostatique et la pénétration des ions est moins de 1 nm. Les différents gels ioniques ont été mélangés dans une boîte de pétri (copolymère, liquide ionique, chlorure de méthylène dans une boîte de pétri pendant 12 heures).

Lee et al. ont réalisés une déposition par tournette qui leur ont permis de contrôler l'épaisseur du gel ionique et extraire les propriétés électriques selon la géométrie du gel ionique. La résistance de l'ion-gel était linéairement dépendante de l'épaisseur du gel et réciproque à l'aire de surface de l'électrode. La capacitance spécifique du gel ne change pas en regard de la géométrie. La conductivité et la capacitance a été augmenté avec la température. La conductivité a été extraite

selon l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman qui a aussi indiqué un comportement entropiquement activé. La capacitance suivait un comportement d'activation de type Arrhenius.

Lee et al. ont trouvé une procédure qu'ils ont baptisé "cut and stick" pour la déposition de gel ionique comme couche diélectrique des transistors. Pour ce faire, ils ont mélangé le poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (P(VDF-HFP)), 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([EMIM][TFSI]) et acétone avec un ratio massique de 1:4:7 [41].

Les mêmes auteurs ont aussi atteint une méthode d'impression par transfert en utilisant le copolymère PS-PEO-PS. Ils ont aussi trouvé que d'avoir une plus petite chaîne de fin de bloc en polystyrène permet d'avoir une meilleure adhésion, ce qui favorise la méthode d'impression par transfert thermoréversible à plus faible température [42].

Gu et al. ont rapporté une façon d'améliorer de 5 fois la force de tension du gel ionique tout en conservant une haute conductivité ionique. Pour ce faire, 25% des unités de styrène dans le copolymère SMS ont une fonction azide pendante. Avec un traitement thermique de 20 minutes à 200°C, le gel ionique est chimiquement réticulé [43]. Avec ce même copolymère, Gu et al. ont rapporté une façon de réticuler chimiquement les groupement azide à l'aide d'irradiation UV ($\lambda = 254$ nm), ce qui a permis de définir le gel ionique à l'aide de solvant d'acétate ou de chloroforme [44].

Kihyon et al. ont utilisés du Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) et de l'oxyde de zinc ZnO en tant que semi-conducteur dans le canal de transistors utilisé pour un inverseur complémentaire. Le gel ionique déposé par méthode aérosol était formé de 1% massique de SMS avec 9% de liquide ionique et 90% d'acétate d'éthyle. Bien qu'ils puissent obtenir une bonne stabilité d'opération du dispositif, la résistance parasitique et la capacitance était un problème important.

En 2015, Tang et al. ont créé un nouveau type de copolymère de type ABA afin de pouvoir mieux contrôler les propriétés du gel ionique pour des fin d'application aux transistors électrolytique (EGT). Ils ont utilisés en tant que bloc central le poly(d'acrylate d'éthyle) (PEA). La faible température de transition vitreuse et l'hydrophobicité de ce polymère assure une bonne conductivité ionique et une bonne stabilité du dispositif sous condition atmosphérique ambiante. La réduction de la longueur de chaîne du bloc central a permis d'améliorer la conductivité ionique

ainsi que le module simultanément, ce qui montre un phénomène concurrentiel d'étirement des chaînes et du nombre de densité [45].

White et al. ont utilisé le copolymère SMS (15-81-15) pour former un gel ionique utilisé dans une configuration en grille pendante, ce qui a permis de mesurer l'hybridation des chaînes d'ADN par mesure potentiométriques. Le matériau semi-conducteur utilisé était le P3HT [46].

Les matériaux de gel ioniques ont été utilisés pour des études en physique fondamentales. Une modulation au térahertz de la phase optique à l'aide d'une métasurface de graphène a été atteinte en utilisant un dopage électrostatique de longue distance dans une configuration "side-gate" du transistor [47]. La même configuration était utile pour contrôler le niveau de dopage du graphène [48].

CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Afin d'étudier les transistors électrolytiques, un protocole a été établi pour construire les dispositifs. Les propriétés électrochimiques, électriques, morphologiques et optiques des dispositifs ont été caractérisées. Le présent chapitre du mémoire résume les méthodes de fabrication et de caractérisation employées.

2.1 Fabrication des dispositifs

Dans cette section, les manipulations nécessaires pour fabriquer des transistors électrolytiques sont mises en évidence. Les dispositifs sont obtenus par microfabrication des électrodes de source et de drain, nettoyage des substrats, synthèse sol-gel de l'oxyde de tungstène, déposition du gel ionique et ajout de l'électrode de grille.

2.1.1 Microfabrication

La fabrication du dispositif débute avec les étapes de microfabrication qui serviront à définir les contacts électriques. Dans le cadre du projet de recherche, deux types d'électrodes ont été utilisées : soit l'or (Au) et l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO).

2.1.1.1 Première étape de photolithographie

Le substrat de silicium oxydé (SiO_2 , sur lequel reposera la couche mince) provient de la compagnie Silicon Quest International. Puisque la surface du SiO_2 est hydrophile, des liaisons entre le SiO_2 et l'hydrogène de l'eau adsorbée peuvent se former. Si la photo résine est directement déposée sur le SiO_2 hydraté, une mauvaise adhésion en résulte. La surface subit donc un traitement thermique cyclique et une déposition en phase vapeur de bis(triméthylsilyl)amine (HMDS) avant la déposition de la résine. Le cycle thermique permet d'éliminer les groupements hydroxyles en surface par évaporation. Ces groupements sont substitués par un groupe $\text{SiO}(\text{CH}_3)$ tel qu'illustré à la figure 14.

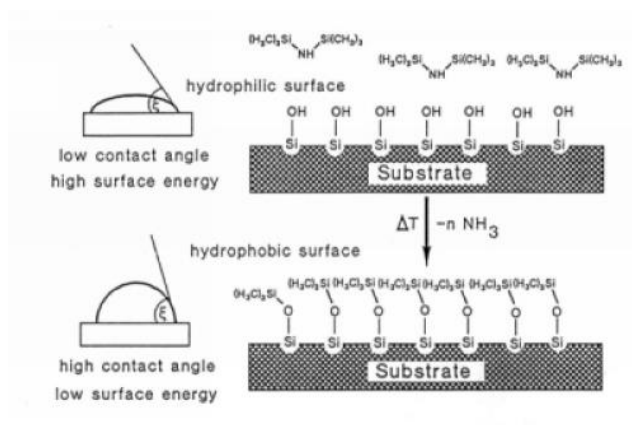


Figure 16: Effet du HMDS sur la surface du substrat d'oxyde de silicium [49]

La photolithographie est accomplie par la déposition de la résine SPR-220 (MicroChem) par la méthode de la tournette (Laurell, Technologies). La déposition est obtenue avec une vitesse de rotation de 3,000 tours par minutes pendant 40 secondes et un recuit après déposition de 115 °C pendant 1 minute et 30 secondes. La couche obtenue a une épaisseur d'environ 2.7 microns, mesurée au profilomètre (figure 15) [50]. L'exposition de la résine à la radiation UV a été optimisée par l'utilisation de l'aligneur Karl Suss MA6, à une dose de 48 mJ/cm² (figure 16). Selon la fiche signalétique de la résine, un recuit "après-exposition" à 115 °C pendant 1 minute et 30 secondes permet d'obtenir un meilleur développement. Le développement est fait dans une solution AZ 726MIF pour une durée de 3 minutes et 30 secondes.

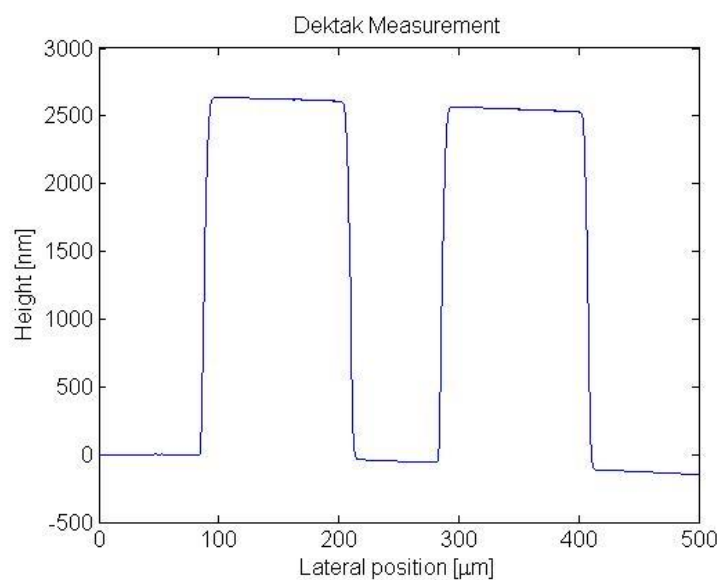


Figure 17: Mesure au profilomètre d'une photorésine de $2.7\ \mu\text{m}$ d'épaisseur déposée sur substrat d'ITO.

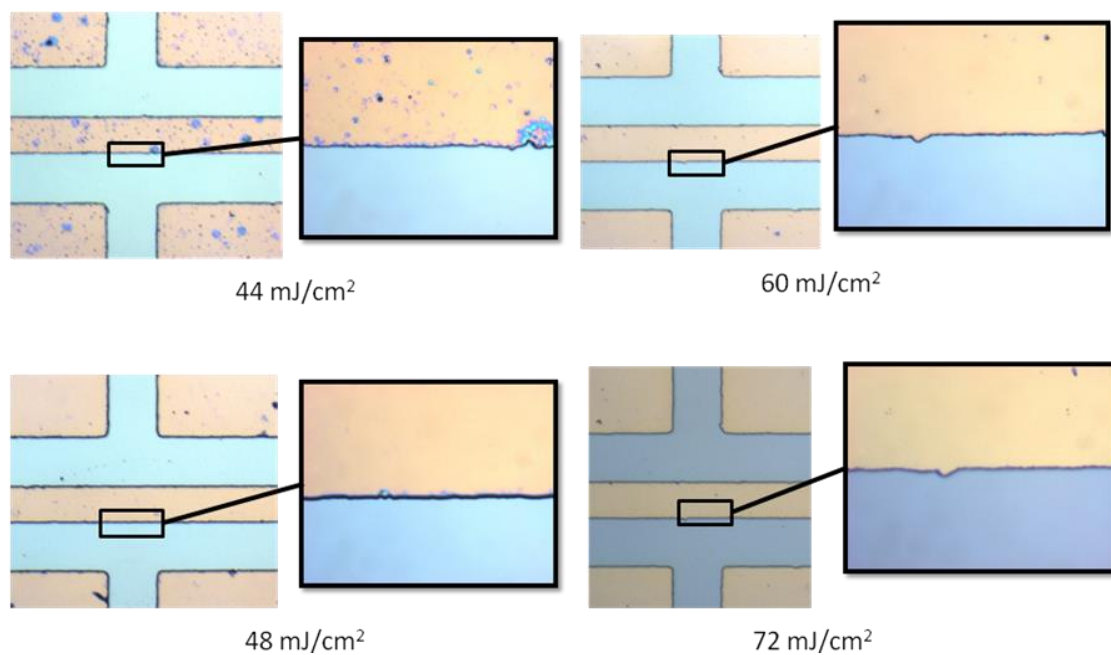


Figure 18: Images au microscope optique prise pendant l'optimisation de la dose d'exposition pour la photorésine SPR 220-3.0

2.1.1.2 Dépôt de l'or en phase vapeur

La métallisation est réalisée à l'aide de la méthode de dépôt sous phase vapeur par faisceau d'électrons. Cette technique met à profit un bombardement d'électrons sur un lingot de matériau pour obtenir une sublimation. La matière ira se déposer sur un substrat dans la chambre à vide. L'épaisseur de la couche mince est contrôlée à l'aide d'une microbalance en cristal de quartz. Les paramètres de courant et de tension de la dépôt de l'or sont de 2.45 A et 7.5 kV. Pour assurer une bonne adhésion de l'or (Au) sur l'oxyde de silicium (SiO_2 , $a = 491.38 \text{ pm}$, 540.52 pm), une couche de chrome (Cr) ou de titane (Ti) est initialement déposée. La densité et le ratio d'impédance acoustique (Z) du chrome est de 7.20 g/cm^2 et 0.31. La valeur d'impédance acoustique du quartz est $8.834 \cdot 10^5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{s}}$. Pour l'or, la densité est de 19.30 g/cm^2 le ratio d'impédance acoustique est 0.381. Une épaisseur de 5 nm de chrome assure la bonne adhésion d'une couche de 45 nm d'or.

La solution NANO Remover PG (Microchem) est utilisée pour procéder au *lift-off* des électrodes. L'échantillon y est plongé pendant plus de 8 heures. À sa sortie, il est rincé à l'eau déionisée et les contacts métalliques sont observés au microscope optique (figure 17).

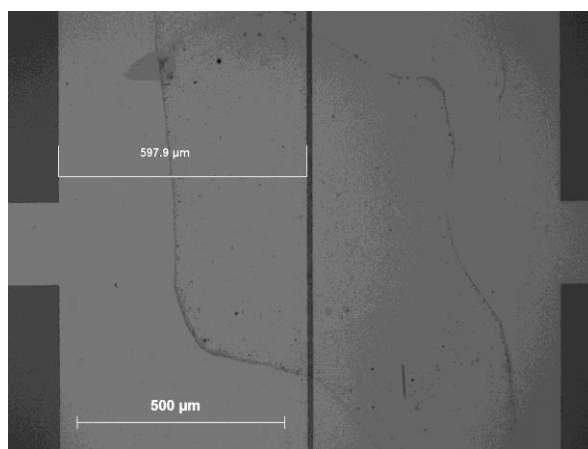


Figure 19 : Image obtenue par microscopie optique des électrodes en or avec dimensions ($600 \mu\text{m} \times 4 \text{ mm}$. La longueur du canal est de $10 \mu\text{m}$).

2.1.1.3 Gravure humide des contacts d'oxyde d'étain dopé à l'indium

En contraste à la dépôt des contacts en or, les électrodes ITO ont été obtenues par une gravure humide. Le substrat initial, en verre recouvert d'une fine couche d'oxyde d'étain dopé à l'indium, a été acheté chez Colorado Group ($R_{\text{ITO}} = 15 \Omega/\square$). Afin d'obtenir les motifs des électrodes, la photorésine SPR 220 est déposée tel que spécifié en section 2.1.1.1. L'épaisseur de la couche d'ITO

est de 150 nm. Le temps de gravure dans une solution d'acide chloridrique diluée ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$, 9:5, v/v) à température pièce est de 9 minutes 30 secondes. La dimension du canal est de $L = 100 \mu\text{m}$ pour la longueur et de $W = 7 \mu\text{m}$ pour la largeur (figure 18).

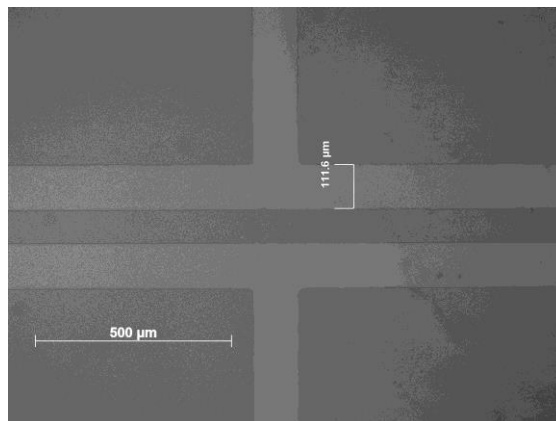


Figure 20: Image obtenue par microscopie optique des électrodes en ITO (7 mm x 110 μm)

2.1.2 Nettoyage des échantillons

Pour nettoyer la surface des échantillons et améliorer l'adhésion des couches successives qui y seront déposées, un bain à ultrasons pour le nettoyage liquide et un nettoyeur à rayons ultraviolets/ozone sont utilisés.

Un nettoyeur aux rayons ultraviolet et ozone (O_3) est construit de façon à émettre des radiations de 184.9 nm et 253.7 nm en longueur d'onde à partir d'une lampe au mercure et d'un filtre de quartz. L'appareil fonctionne comme un réacteur à plasma d'oxygène activé par la lumière ultra-violette [51]. Les radiations de 184.9 nm brisent les liens intermoléculaires du dioxygène présent dans l'atmosphère de l'appareil pour générer de l'oxygène atomique ($\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}$). Cet oxygène atomique cherchera à trouver l'équilibre et réagit fortement avec les molécules d'oxygène restantes pour former de l'ozone ($\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$). La radiation de 253.7 nm va briser ces molécules d'ozones pour générer de l'oxygène activé ($\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}^* + \text{O}_2$). Cette oxygène activée est utilisée afin d'oxyder la surface à nettoyer.

La raie de 253.7 nm servira aussi à former des molécules excitées et des radicaux libres. Lorsque ceux-ci sont mis en contact avec la présence d'oxygène activé de la chambre, ils forment, à partir des contaminants sur la surface, des plus petites molécules volatiles telles que l'eau (H_2O),

le dioxyde de carbone (CO_2) et l'azote (N_2). C'est la formation et la libération successive de ces molécules qui permet de nettoyer la surface. La radiation de 253.7 nm détruit aussi les liens chimiques des hydrocarbures, ce qui accélère le processus d'oxydation.

Bien que l'agencement des radiations ultra-violettes avec l'ozone permette d'augmenter significativement l'efficacité du nettoyage, elle ne permet pas d'éliminer tous les contaminants lorsqu'un pré-nettoyage n'est pas effectué. Plusieurs contaminants inorganiques ne seront pas éliminés si cette étape préliminaire est évitée[52].

Pour éliminer les contaminants inorganiques, les échantillons de verres et d'oxydes de silicium sont nettoyés en utilisant un bain à ultrasons. Les échantillons sont trempés dans un solvant et exposés à des vibrations ultrasonores dans l'ordre suivant : 15 minutes dans l'isopropanol, 15 minutes dans l'acétone et 15 minutes dans l'isopropanol.

2.1.3 Synthèse de l'oxyde de tungstène

La formation de la couche mince de semi-conducteur d'oxyde de tungstène est réalisée à partir d'un procédé sol-gel. Cette technique exploite la polymérisation d'un précurseur en solution. Dans le cas de la présente étude, nous avons utilisé une méthode précédemment reportée dans la littérature [53].

Le procédé débute par élution d'une solution aqueuse de tungstate de sodium (Na_2WO_4) dans une résine d'échange protonique (DOWEX 50 WX2-200, 100-200 mesh). Les solutions aqueuses de tungstate sont reconnues pour avoir une tendance à former des polyoxoanions par pont d'oxygène et élimination des molécules d'eau, ce qui engendre la gélification de la solution. La solution éluée est donc récupérée dans l'éthanol afin de ralentir cette réaction. Un évaporateur rotatif permet ensuite d'évaporer le solvant en excès à pression réduite et de contrôler la gélification.

2.1.3.1 Réaction d'échange ionique à l'aide de résine

Les résines à échange d'ions ont été répertoriées dans la littérature à partir de 1850 lorsque Way décrit la découverte de Mr. H. S. Thompson : les sols ne sont pas que des filtres inertes [54]. Cette découverte nous a permis aujourd'hui d'utiliser les résines à échange d'ions qui sont à base de polymères. En fait, il s'agit d'un polyélectrolyte constitué de styrène-di vinylbenzène avec 2% de réticulation. Cela signifie que 2% de la matrice de polystyrène est reliée à un agent de réticulation,

du divinylbenzène. Cette structure donne lieu au précurseur de la résine : le copolymère styrène-b-divinylbenzène (figure 19). Le faible taux de réticulation et l'absence d'un pyrogène lors de la synthèse, confère la structure microporeuse à la résine utilisée. Ses pores sont de 1 à 2 nm. La fonctionnalisation par un groupement actif tel que l'acide sulfonique permet d'avoir une résine d'échange cationique (figure 19). Plus précisément, les ions SO_3^- sont liés aux groupements styrène et un proton pourra se déplacer dans le milieu aqueux (figure 20).

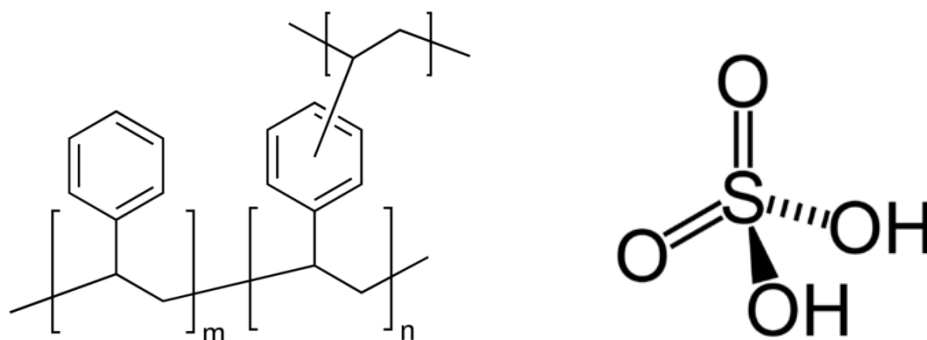


Figure 21: Structure du précurseur de la résine: un copolymère de styrène-divinylbenzène (à gauche) et l'acide sulfonique utilisée pour fixer au polystyrène (à droite)

La grandeur des particules de la résine est de 100 à 200 μm . Cette La capacité de cette résine est de 0.6 meq/mL par *bed volume* (quantité minimale d'eau pour imbiber la résine) ce qui équivaut à 4.8 meq/g. Sa température maximale d'opération est de 150°C. Par la microstructure, les ions du soluté diffusent lentement au travers des particules pour interagir avec les sites d'échanges. Cela limite la diffusion des ions et le taux de réaction est relativement élevé.

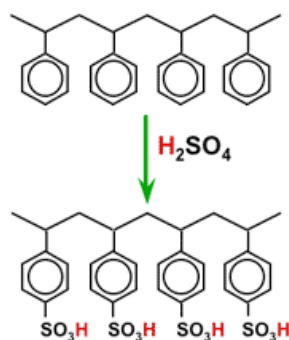


Figure 22: Étape de sulfonation de la résine qui permet de recharger la résine après l'échange ionique avec le tungstate de sodium

Dans le cas de la réaction d'échange d'ions Na^+ à H^+ , nous utilisons une membrane à forte échange de cations fait à base de groupes d'acide sulfonique. L'acide sulfurique qui circule dans la résine pendant sa régénération perd un H^+ qui s'attache à la résine, en libérant un Na^+ .

2.1.4 Synthèse et déposition des gels ioniques

La synthèse des gels ioniques est réalisée dans une atmosphère d'azote avec quelques traces d'eau et d'oxygène. Les liquides ioniques utilisés sont purifiés à l'aide de pompes mécanique et turbo moléculaire, à une température d'environ 70°C . Une fois purifié, le liquide ionique ([EMIM][TFSI], figure 8) est mélangé au solvant respectif du copolymère étudié. Par la suite, le copolymère est ajouté à la solution. Le tout repose pour un minimum de 2 heures sur une plaque à agitation magnétique. Les gels ioniques sont par la suite déposés par méthode de la tournette à une vitesse d'environ 3,800 rpm pour 40 secondes. Le tableau suivant résume les proportions étudiées dans le projet de maîtrise.

Table 1: Proportion des gels ioniques étudiés

Gel ionique	Copolymère	Copolymère:Liquide ionique [poids:poids]	Copolymère:Solvant [poids:poids]
SMS-Normal	PS-PMMA-PS	1:4	1:10
SOS-Normal	PS-PEO-PS	1:9	1:10

2.1.5 Assemblage des dispositifs

L'assemblage final du dispositif est exécuté par la déposition de l'électrode de grille. L'électrode de grille est constituée d'un papier de carbone sur lequel du carbone activé a été déposé. Pour ce faire, une encre de carbone activée (PICACTIF SUPERCAP BP10, Pica, 28 mg/mL) est mélangée à du fluorure de polyvinylidène (PVDF, KYNAR HSV900, 1.4 mg/mL) dans le solvant N-méthyl pyrrolidone (NMP, Fluka, >99.0%). Cette solution est déposée sur le papier de carbone Spectracorp 2050 et le tout est traité thermiquement à une température de 60°C sous vide pendant quelques heures afin d'évaporer le solvant et l'eau.

2.2 Caractérisation électrique et électrochimique

Les principes de fonctionnement des techniques utilisées, les appareils ainsi que les types de mesures effectuées seront décrits dans les sections suivantes.

2.2.1 Mesures caractéristiques des transistors

Pour les mesures des caractéristiques des transistors, un analyseur paramétrique de semi-conducteurs, Agilent B1500A a été utilisé.

2.2.1.1 Transfer

La mesure de caractéristique transfert consiste à garder la tension drain-source constante et faire varier la tension grille-source. Dans le cas des transistors électrolytiques étudiés, la tension de grille est balayée entre -0.4 V et 1.2 V. Il existe deux types de caractéristique Transfer pour les transistors. Le régime saturation, que nous avons défini à $V_{ds} = 1V$, et linéaire, que nous avons défini à $V_{ds} = 0.3 V$.

2.2.1.2 Output

La caractéristique output des transistors permet de démontrer qu'il y a bien amplification du courant. La tension drain à source est balayée entre 0 et 1 V pour différentes valeurs de tension appliquée à la grille ($V_{gs} = -0.4, 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 V$). Cette mesure démontre que le dispositif fonctionne en tant que transistor : la modulation du courant est différente selon la tension de grille appliquée (dépendance quadratique).

2.2.2 Voltammétrie cyclique

Lors d'une mesure de voltammétrie cyclique, trois électrodes sont trempées dans une solution électrolytique. Ce sont l'électrode de travail (WE), la contre électrode (CE) et l'électrode de référence (RE). La WE est constituée d'un substrat sur lequel repose la couche d'intérêt dont les propriétés d'oxydoréduction sont à l'étude. Cette électrode est directement connectée à l'instrument de mesure : un potentiostat. La CE permet de compléter le circuit qui relie la WE au potentiostat en passant par la solution. Du gaz d'azote est injecté dans la solution afin de limiter l'oxygène (espèce redox) dans la solution, provenant de l'oxygène ambiant.

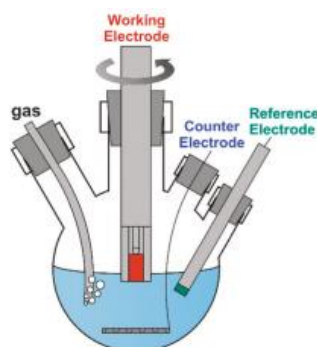


Figure 23: Configuration expérimentale pour une mesure électrochimique, pour le cas, particulier, d'une électrode WE en rotation [55]

L'électrode de référence peut être décrite par un système demi-pile. Un potentiel fixe la caractérise. Fréquemment, une électrode de référence inclus du calomel (Hg_2Cl_2) en équilibre avec une solution de chlorure de potassium saturée (KCl), ce qui permet un potentiel fixe, de référence.

Lors d'une mesure de voltampérométrie cyclique, le courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode est enregistré en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de travail (vs le potentiel de l'électrode de référence). La figure 22 illustre un voltampérogramme obtenu avec la configuration transistor. Cette configuration se décrit selon une électrode de travail constituée de l'oxyde de tungstène inclus entre les électrodes de source et de drain, une contre-électrode en carbone activé et court-circuitée avec l'électrode de référence. Dans la configuration transistor, le canal du dispositif inclus entre source et drain constitue la WE et le carbone activé l'électrode de grille. L'électrolyte est le gel ionique à base de liquide ionique [EMIM][TFSI] et de copolymère PS-PMMA-PS ou PS-PEO-PS.

Le transistor électrolytique est composé de 3 électrodes. Lors de la prise de mesure de voltammétrie cyclique, nous sommes intéressés par les phénomènes à l'interface gel ionique/semiconducteur. Les électrodes de source et de drain sont donc en court-circuit pour constituer l'électrode de travail (WE). L'électrode de grille constitue la contre-électrode (CE) qui est aussi connectée à l'électrode de référence (REF).

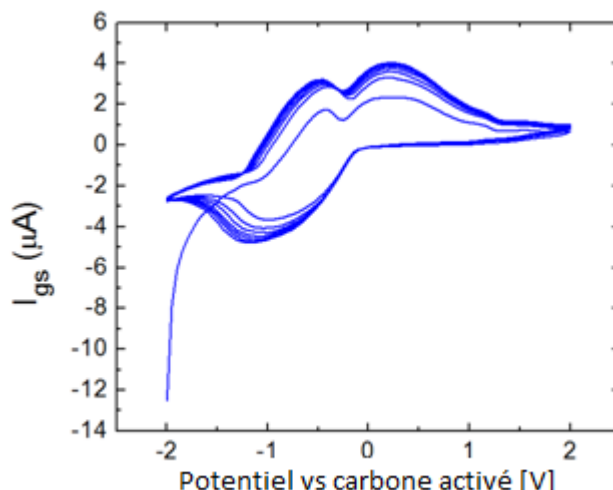


Figure 24: Voltampérogramme :WO₃ (WE) et carbone activé (CE et REF) interfacé à un gel PS-PMMA-PS/[EMIM][TFSI], caractérisé sous vide dans une configuration transistor avec électrodes en or formant un canal de largeur $W = 4 \text{ mm}$ et de longueur $L=10 \text{ }\mu\text{m}$ (les électrodes en Au ont des dimensions de $4 \text{ mm} \times 600 \text{ }\mu\text{m}$)

À partir de la mesure de voltammétrie cyclique, il est possible de déterminer le domaine de tension de grille pour lequel le transistor peut fonctionner (dans ce cas, nous voyons qu'il est inclus entre -2V et 2V) et s'il y a réduction et oxydation de la couche mince d'oxyde de tungstène.

2.2.3 Mesure d'impédance électrochimique

La mesure d'impédance électrochimique permet de caractériser les propriétés diélectriques d'un milieu en fonction de la fréquence appliquée. Cette mesure est basée sur l'interaction d'un champ externe sur le moment dipolaire électrique de l'échantillon, principalement décrit par la permittivité.

L'impédance d'un milieu est son trait caractéristique à l'opposition de la circulation d'un courant alternatif (AC current) dans un système complexe. Un système électrique complexe passif comprend un dissipateur d'énergie (résistor) et un élément de stockage d'énergie (une capacitance).

Presque tous les systèmes physico-chimiques possèdent des propriétés de dissipation ou de stockage énergétique. La spectroscopie d'impédance électrochimique a pour objectif de les caractériser. Cette technique est largement employée dans plusieurs domaines scientifiques tels que le test de cellules à combustibles, l'étude d'interactions biomoléculaires et la caractérisation microstructurale. Souvent, la spectroscopie d'impédance électrochimique révèle de l'information concernant les mécanismes de réactions d'un processus électrochimique. Certaines étapes de la réaction vont dominer selon la fréquence appliquée. La réponse fréquentielle démontrée par la spectroscopie électrochimique d'impédance peut aider à identifier l'étape limitante du processus.

L'instrument utilisé lors de ce projet permet l'acquisition de spectre d'impédance électrochimique à une plage de fréquence du μHz au MHz . Cela étant dit, les mesures effectuées restent dans le domaine de la diffusion ionique.

Il existe plusieurs régimes de polarisations dans le domaine fréquentiel allant des ondes radios aux ultra-violets. Il est fréquent de mentionner la relaxation diélectrique d'un milieu. Par ce terme, on sous-entend la polarisation des dipôles et des charges électrique (relaxation ionique) causée par une application d'un champ alternatif dans le domaine fréquentiel de $10^2 - 10^{10}$ Hz. Ces mécanismes de relaxations sont principalement lents en comparaison à la résonance de transition électroniques où la vibration moléculaire qui sont apparent à des fréquences au-delà de 10^{12} Hz.

2.3 Caractérisation optique

La caractérisation optique accomplie dans le cadre de ce projet consiste en des mesures d'absorption à partir de spectrophotomètres. La figure 23 illustre les différentes composantes optiques lors de la caractérisation par spectrophotométrie d'une couche mince.

Les spectrophotomètres utilisés sont le Lambda 1050 de Perkin Elmer et le Cary 7000 de Agilent. Le premier tire son avantage du fait qu'il peut être utilisé avec un module complémentaire en forme de sphère intégratrice. Un tel module permet de caractériser la réflexion non-spéculaire sur les couches observées. Cette tâche est intéressante pour analyser l'absorption d'une couche formée de nanostructures. La figure 24 illustre quatre différentes configurations possibles sur le lambda 1050 permettant de caractériser 1) la transmission totale à partir du module *spectralon*, 2) de la diffusion transmise à partir du module *light trap*, 3) de la réflexion totale à partir du module

spectralon et 4) de la réflexion diffuse à partir du module *spectralon* et d'une ouverture dans la sphère intégratrice.

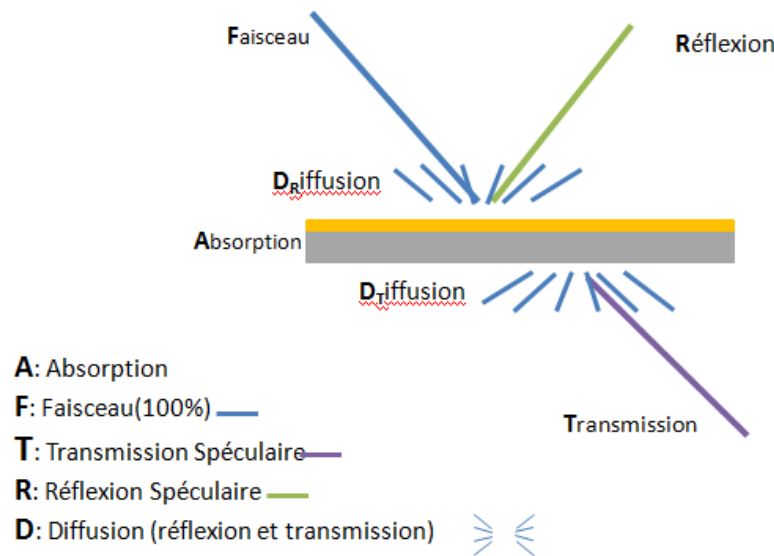


Figure 25: Différentes composantes optiques pour la caractérisation de couches minces par spectrophotométrie

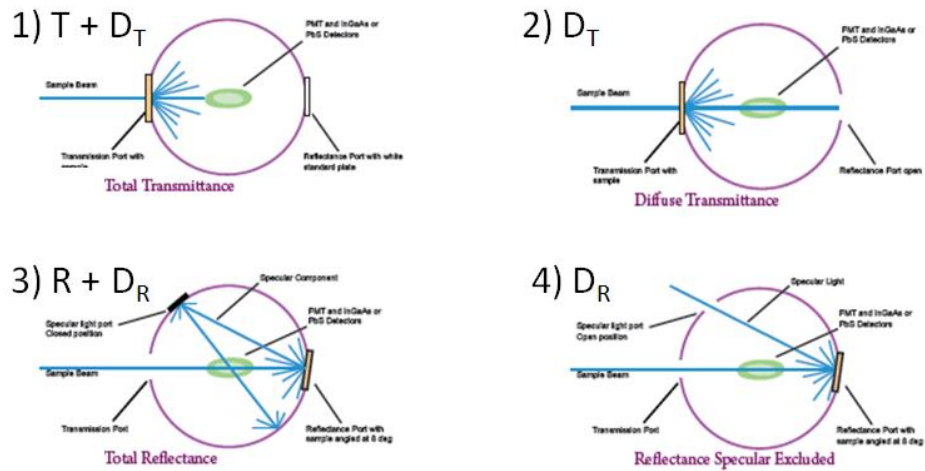


Figure 26: Différents type de configurations pour les prises de mesures sur le spectrophotomètre Lambda 1050 [56]

Le spectrophotomètre Cary 7000 permet de caractériser la réflexion des échantillons selon l'angle observé. Ce balayage en angle peut être utilisé pour distinguer les coefficients de diffusion ou de *scattering*. Ces coefficients sont distincts l'un de l'autre par le fait que la diffusion caractérise

la quantité d'énergie qui est réfléchiée de façon uniforme sur tous les angles tandis que le coefficient de *scattering* défini l'énergie qui n'est pas réfléchiée de façon spéculaire et non uniforme.

Le principe de fonctionnement des spectrophotomètres est relativement simple. Il consiste à balayer en fréquence un faisceau lumineux qui est divisé en deux faisceaux d'intensité équivalente. Un premier faisceau sert de référence et le deuxième sert à illuminer un échantillon en question. En comparant les deux intensités lumineuses, il est possible de caractériser l'absorption de l'échantillon.

2.4 Caractérisation morphologique

La caractérisation morphologique a été réalisée à partir de la microscopie à force atomique.

2.4.1 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM), tel que son nom nous l'indique, met à profit l'interaction entre l'apex d'une pointe nanométrique avec un échantillon pour extraire la morphologie de surface. Cette pointe très petite est fixée à un micro-levier qui est contrôlé par un tube piézoélectrique. En AFM, l'interaction entre la pointe et l'échantillon permet de discerner des forces de l'ordre du nanonewton. Ces forces sont détectées par le mouvement du micro-levier.

Une fois la topologie de surface enregistrée par AFM, la rugosité de la surface peut être extraite. La résolution de la topographie de surface obtenue est majoritairement limitée par la dimension de l'apex de la pointe utilisée. Plus le rayon de courbure de la pointe sera petit, plus la résolution sera importante.

La résolution des appareils AFM est en général d'une dizaine de nanomètre sur l'axe latéral et de l'ordre de l'angström sur l'axe vertical. Dépendamment de la céramique piézoélectrique qui est utilisée, les appareils AFM permettent de visualiser une surface d'environ 100 nm^2 jusqu'à $50 \text{ }\mu\text{m}^2$.

2.4.1.1 Différents mode d'opérations

En microscopie atomique, il existe plusieurs modes d'opération qui sont catégorisés en trois parties : le mode contact, le mode intermittent (tapping) et le mode non contact.

Le mode contact utilise les forces répulsives entre la pointe et l'échantillon pour éviter un effondrement de la pointe sur la surface. La pointe appuie sur l'échantillon et par les forces

d'interactions, le levier est dévié lorsque la surface est différente. Cette déviation est enregistrée et permet d'identifier un changement à apporter sur la topographie de la surface.

Les échantillons observés à l'air ambiant ont tendance à former une couche de ménisque liquide. Celle-ci cause une problématique pour le mode contact. De ce fait le mode intermittent est plus souvent utilisé. Le mode intermittent est caractérisé par un mouvement à amplitude constant (de quelque nm à 200 nm) tout au long du balayage de la surface de l'échantillon par la pointe. Cette solution permet aussi d'éviter d'user les pointes trop rapidement et ainsi permet d'utiliser des pointes plus fines (d'une dizaine de nm). Lorsqu'il y a interaction avec la surface, l'amplitude d'oscillation change et la topographie est changée.

Dans le mode non-contact, la pointe est dite pas en contact avec l'échantillon. Le levier de la pointe oscille à sa fréquence de résonance qui est en général à une amplitude de moins de 10 nanomètres à moins de quelques picomètres. Les forces de Van der Waals qui sont dominante pour l'interaction pointe-échantillon d'une distance 1 nm à 10 nm au dessus de la surface, agissent à réduire la fréquence de résonance de la pointe. Ce changement fréquentiel de la résonance de la pointe permet d'imager la surface.

CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSION

Au long de ce chapitre, les résultats obtenus lors du travail réalisé au laboratoire sont présentés selon les types de caractérisation menés. Dans le même ordre d'idée de la structure du chapitre 2 les caractérisations électriques, optiques et morphologiques sont présentées.

3.1 Caractérisation électrique

Pour bien caractériser l'interface gel ionique et couche mince nanostructurée semi-conductrice, il est primordial d'exécuter plusieurs types de mesures électriques. Tout d'abord, il convient d'identifier la conductivité des couches minces d'oxyde de tungstène. Puisque les transistors sont des dispositifs complexes et leur performance dépend de beaucoup de paramètres, il est adéquat de vérifier la reproductibilité des données. Par la suite, certains de ces paramètres ont été variés tel que la nature du copolymère utilisé pour la synthèse de gel ionique, les dimensions d'un filtre pour soutenir le gel ionique, l'épaisseur du gel ionique et la nature des contacts électriques *source* et *drain*.

Tous les transistors présentés sont fait à base de copolymère SMS ou SOS et du liquide ionique [EMIM][TFSI] avec des proportions massiques (copolymère :liquide ionique) de (1:4) ou (1:9), (sauf autrement spécifié).

3.1.1 Conductivité des couches minces d'oxyde de tungstène

En référence à la configuration en transistor, la première caractérisation qui permettra de bien comprendre le dispositif consiste à étudier les propriétés de la couche mince d'oxyde de tungstène. La conductivité de feuille doit être faible afin d'utiliser l'effet de champs en tant que mécanisme de dopage. La conductivité des couches minces est environ 0.04 S/cm d'après les mesures de courbes I-V. D'un échantillon à un autre, nous avons observé une variation de la valeur de conductivité qui provient de trois différents facteurs.

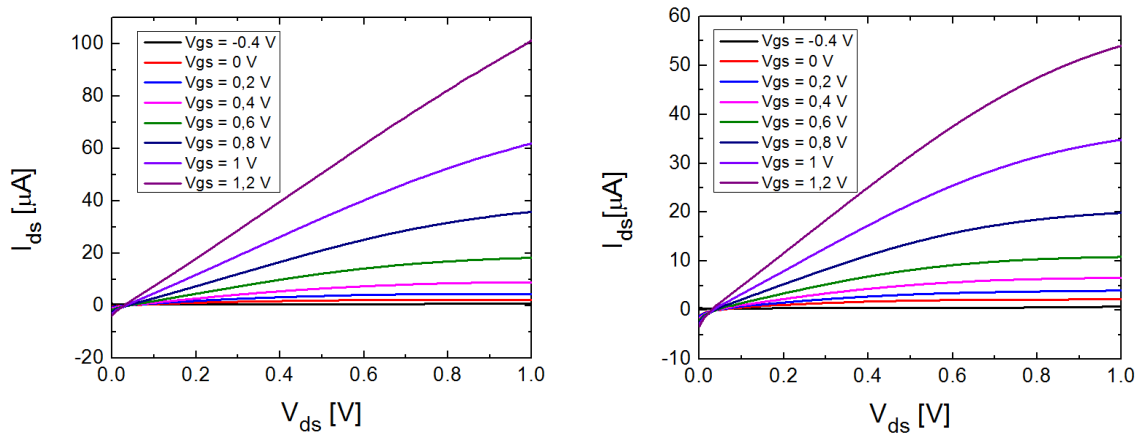
Le premier facteur est la concentration d'acide tungstique après évaporation partielle qui peut changer d'une synthèse à une autre, ce qui peut changer la morphologie, et donc les propriétés de transport, des couches minces.

Le deuxième facteur est la variation d'épaisseur rattachée à la méthode de dépôt de la couche mince d'oxyde de tungstène. La méthode choisie est la méthode *drop-cast* qui consiste à déposer une goutte, ensuite étalée à l'aide d'une lame de microscope. Pour avoir une couche mince continue et recouvrir toute la surface du substrat par les nanostructures d'oxyde de tungstène, deux dépositions séquentielles de solution peuvent être exécutées (le solvant est partiellement évaporé pendant 10 minutes à la température de la pièce entre les deux couches). La variation de l'épaisseur des couches minces peut aussi expliquer une variation de la conductivité.

Le troisième facteur est la variation de la concentration d'oxygène (O_2) et d'eau (H_2O) qui peut avoir lieu lors des mesures de conductivité effectuées dans la boîte à gants. Ce paramètre peut affecter le mécanisme de dopage de la couche mince en favorisant le dopage électrochimique, par intercalation de protons, en regard au dopage électrostatique.

3.1.2 Reproductibilité des dispositifs

Afin de vérifier la reproductibilité des dispositifs et des mesures effectuées, deux dispositifs ayant les mêmes conditions de synthèse et de mesure ont été comparés. La figure 25 illustre les résultats obtenus en ce qui concerne les mesures de caractéristiques outputs i.e I_{ds} vs V_{ds} à V_{gs} constant et transfer i.e. I_{ds} vs V_{gs} à V_{ds} constant.



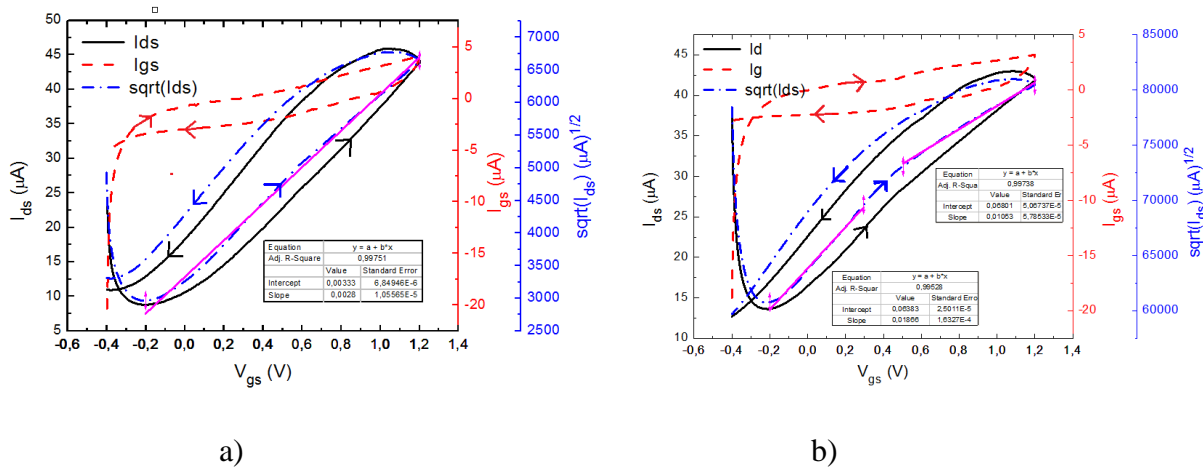


Figure 27: Transistors à base d'oxyde de tungstène et de gel ionique fait de copolymère SMS et de liquide ionique [EMIM] [TFSI] dans une proportion poids/poids (1:4). Mesure de caractéristique output (haut) transfer en régime de saturation. $V_{ds} = 1$ V (bas); (a) échantillon B3 et (b) échantillon B4 (formellement identiques)

En comparant les résultats obtenus à l'aide de l'extraction des paramètres de la courbe de $\sqrt{I_{ds}}$ en fonction de V_g , la **tension de seuil (V_{th})** sur la courbe d'allée dans l'intervalle $V_g = -0.2$ à 1.2 V pour le dispositif B3 est de **(-1.31 ± 0.01) V** et pour le dispositif B4 sur la courbe d'allée dans l'intervalle $V_g = -0.1$ à 0.4 V est de **(-1.78 ± 0.02) V**. Pour le dispositif B4 dans l'intervalle $V_g = 0.5$ à 1.2 V la tension de seuil est de **(-2.42 ± 0.02) V** (calculs en annexe B). Cette dernière valeur est étonnamment élevée et probablement affectée par des polarisations précédentes de l'électrode dans le domaine cathodique. Ces polarisations pourraient déterminer l'état électrochimiquement réduit de l'oxyde de tungstène au début de la caractérisation transistor de type transfer, à la fois responsable de tension de seuils excessivement négatifs.

Ensuite nous avons calculé la mobilité des électrons dans les couches minces. Pour cela, nous avons utilisé des valeurs de capacitance obtenus par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (section 2.2.3) en configuration transistor. Pour déduire les valeurs de capacitance, la tension de grille appliquée était de $V_{gs} = -0.8$ V, tel que présenté à la courbe verte de la figure 26. La valeur de capacitance obtenue est de 5.94 μF . Cette valeur, après normalisation par rapport à l'aire de la surface de l'oxyde exposée à l'électrolyte (Annexe B), a été utilisée pour tous les calculs de mobilités effectuées dans le contexte de cette maîtrise. En faisant cela, nous avons fait l'hypothèse que la capacitance à l'interface gel ionique à base de SMS ou SOS et WO_3

ne change pas de façon significative. Les valeurs de mobilité sont extraites selon l'équation 5 de la section 1.3.1.

La mobilité des charges est de $(0.05 \pm 0.01) \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour le dispositif B3. Selon la tension de seuil choisie, la mobilité des charges du dispositif B4 est de $(0.04 \pm 0.02) \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour les valeurs de tension de grille de $V_g = 0$ à 0.4 V et de $(0.021 \pm 0.009) \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour des valeurs de tension de grille de $V_g = 0.6$ à 1.2 V . Ces valeurs relativement faibles de mobilité mettent en valeur la nature cristalline de la couche mince d'oxyde de tungstène.

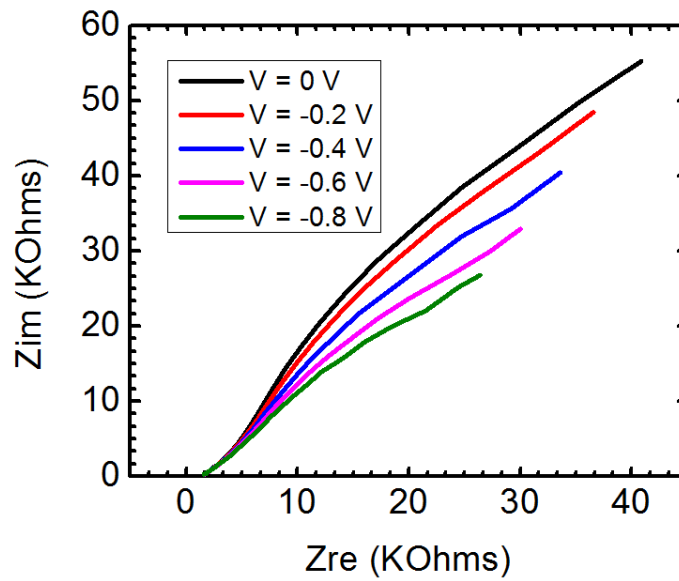


Figure 28: Diagramme de Nyquist pour un dispositif à base de gel ionique de SMS/[EMIM][TFSI] dans la proportion (1 :4) pour un transistor utilisant des électrodes *source/drain* en or. L'électrode de travail est le canal d'oxyde de tungstène inclus entre les électrodes en or et la contre-électrode et la référence sont court-circuité à l'électrode de grille en carbone activé.

Dans le contexte des efforts consacrés à l'étude des gels ioniques à base de SMS, nous avons aussi calculé la densité d'états d'interfaces pour l'interface entre le gel ionique à base de SMS et le WO_3 . À partir de la mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique, la densité d'états d'interface a été calculée et elle est de $3.46 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$. Ce calcul est fait avec l'équation

8 de la section 1.3.2.2 où C_{LF} est la capacitance mesurée à $V_{gs} = 0$ V pour une fréquence de 1 Hz ($C_{LF} = 2.88 \cdot 10^{-6}$ F). C_{HF} , mesurée à $V_{gs} = 0$ V pour une fréquence de 10 kHz, est $5.02 \cdot 10^{-8}$ F. C_i , mesurée à $V_{gs} = -0.8$ V à une fréquence de 1 Hz, est de $5.94 \cdot 10^{-6}$ F.

Pour les dispositifs B3 et B4 la densité de porteur de charge (obtenue par intégration du courant de déplacement [14]) est de **$5.34 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$** et de **$5.29 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$** respectivement. La valeur du ratio ON/OFF calculé entre $V_{gs} = -0.2$ V et $V_{gs} = 1.2$ V est de **161** et **71** pour le dispositif B3 et B4. Les valeurs de *subthreshold swing* sont de **1.41 V/décade** et **2.52 V/décade** pour les intervalles de $V_{gs} = 0$ à 0.5 V et $V_{gs} = 0.5$ à 1.2 V pour le dispositif B3. Ces valeurs sont de **2.03 V/décade** et de **4.21 V/décade** respectivement pour le dispositif B4.

L'apparition d'un point d'inflexion dans la courbe du dispositif B4 autour de $V_g = 0.5$ V laisse croire que la couche mince du dispositif B4 est davantage réduite comparativement au dispositif B3 au début du test. Le courant I_{OFF} est aussi plus élevé pour le dispositif B4.

Somme toute, les résultats obtenus indiquent que le changement de pente I_{ds} vs V_{gs} soit corrélé avec le niveau de réduction de la couche mince de WO_3 et la reproductibilité des dispositifs semble être raisonnable. Une attention particulière doit être portée à la séquence des mesures, pour extraire de façon consistante les paramètres de transistors.

3.1.3 Nature du copolymère utilisé pour le gel ionique

Une fois que nous avons confirmé la possibilité d'avoir des résultats plutôt reproductibles, quelques paramètres ont été variés entre les dispositifs pour tirer des conclusions concernant chaque composant du transistor. Tout d'abord l'impact de la nature du copolymère à blocs qui est inclus dans le gel ionique de la couche diélectrique du transistor est étudié.

La figure 27 a) et b) présente les caractéristiques d'un dispositif à base d'un gel ionique, constitué du copolymère PS-PMMA-PS (SMS) et du copolymère PS-PEO-PS (SOS), en tant que couche diélectrique des transistors. SMS et SOS ont été mélangés dans un ratio poids:poids de (1:4) et (1:9) avec le liquide ionique [EMIM][TFSI]. Le copolymère et le liquide ionique ont été préalablement dilués dans l'acétate d'éthyle et le dichlorométhane, respectivement.

Pour le transistor à base de copolymère SMS, une plus haute modulation du courant est observée, en comparaison avec un transistor avec gel ionique à base de SOS. Par contre, le

dispositif à base de SOS montre un régime de saturation mieux défini, cela peut être expliqué en partie par la proportion de copolymère moins importante comparativement au liquide ionique. La couche mince de WO_3 sur laquelle le gel ionique à base de SMS repose semble être davantage réduite, électrochimiquement, par rapport à la couche mince de WO_3 sur laquelle le gel ionique à base de SOS est déposé, car la caractéristique transfer du dispositif à base de SMS montre un courant plus élevé par rapport au dispositif à base de SOS pour des valeurs de $V_{gs} = -0.4\text{V}$.

On remarque une hystérésis plus importante pour le dispositif fait à base de copolymère SOS. Il a été énoncé dans la littérature qu'une hystérésis dans le sens antihoraire sur une caractéristique transfer représente un phénomène d'instabilité dominé par la dérive des ions dans la couche isolante (par rapport au sens horaire qui signifie la dominance du mécanisme d'instabilité par des pièges électroniques dans le canal du transistor ou à l'interface semiconducteur/diélectrique) [57].

La tension de seuil pour le dispositif à base de SMS est de **$(-0.72 \pm 0.003) \text{ V}$** à 10 mV/s et de **$(-0.72 \pm 0.04) \text{ V}$** à 100 mV/s. Pour le dispositif fait à base de SOS la tension de seuil est de **$(-0.967 \pm 0.002) \text{ V}$** à 10 mV/s et ca de **$(-1.947 \pm 0.003) \text{ V}$** à 100 mV/s. Cela confirme le fait que la couche mince interfacée au gel à base de SOS est dans un état électrochimiquement plus réduit que celle interfacée au gel à base de SMS.

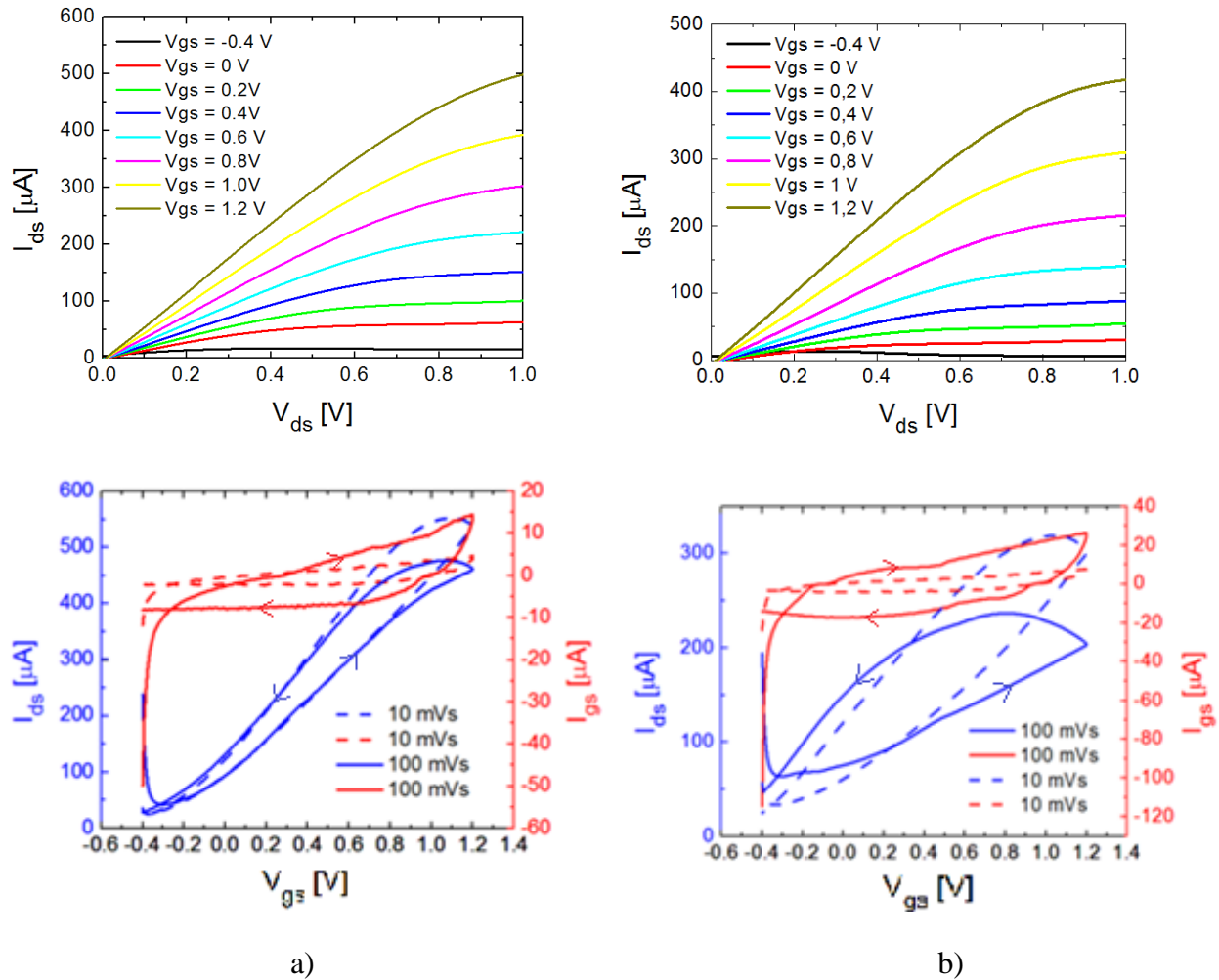


Figure 29: Caractéristiques output et transfer pour saisir l'effet de la nature du copolymère employé pour le gel ionique (substrat SiO_2 avec électrodes en or) sur les performances des transistors. Gel appliqué sur un filtre de dimension 4 mm x 9 mm et ayant une ouverture de 2 mm x 5 mm. a) SMS:[EMIM][TFSI] (1:4) et b) SOS:[EMIM][TFSI] (1:9)

3.1.4 Effet de la dimension du filtre utilisé pour soutenir le gel ionique

Pour comprendre l'influence des dimensions du filtre (utilisé comme matériau de confinement de l'électrolyte), différentes géométries du filtre ont été étudiées pour montrer l'effet de ce changement sur le comportement du dispositif. Pour ces dispositifs, la quantité de gel ionique était la même (5 μL de solution) mais la taille du filtre était différente

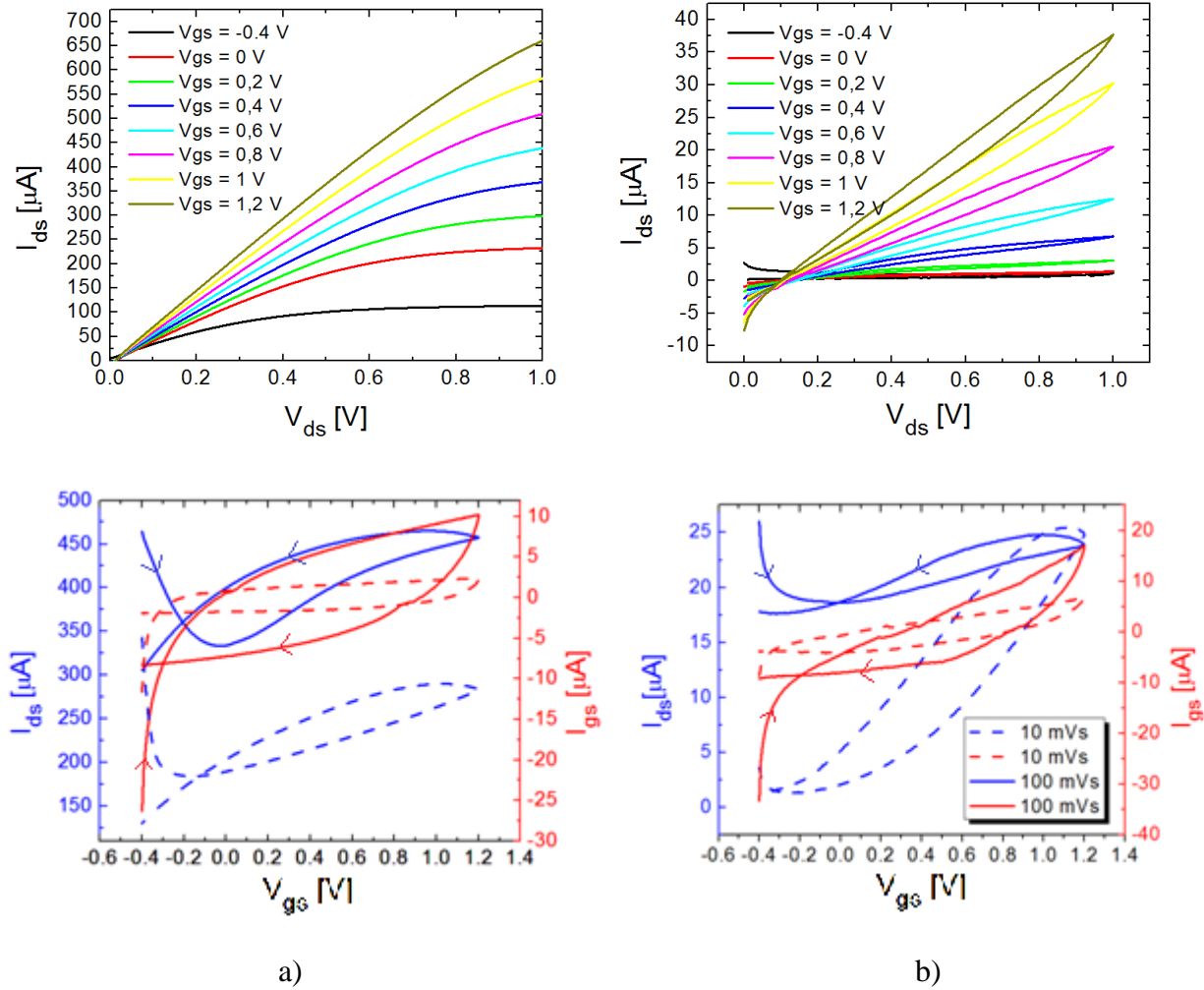


Figure 30: Deux transistors d'oxyde de tungstène utilisant en tant qu'électrolyte le gel ionique à base de SMS (1:3) avec différentes géométries de filtre. Pour la figure a) : dimension du filtre: 4 mm x 9 mm et ouverture de 2 mm x 5 mm (courbe d'aller); b) : 3 mm x 6 mm et ouverture de 1 mm x 4 mm (courbes aller-retour). Électrodes de source et drain en or.

D'un dispositif à l'autre, le changement de la taille du filtre implique, à parité de quantité de solution déposée, un changement de l'épaisseur du gel ionique. Le dispositif de la figure 28 a) est caractérisé par une quantité de solution de $0.14 \mu L/mm^2$ et le dispositif b) de $0.27 \mu L/mm^2$.

Étonnamment, le dispositif en a) a une tension de seuil de $(-5.31 \pm 0.006) V$ à 10 mV/s et $(-4.761 \pm 0.004) V$ à 100 mV/s. Ce résultat est physiquement invalide, puisqu'il indique qu'une tension de -5 V (au-delà de la fenêtre électrochimique du gel) est nécessaire pour fermer le canal.

Cette valeur de tension de seuil est très élevée (cathodique) comparativement à celle obtenue précédemment. Il est à noter que la proportion de copolymère:liquide ionique (SMS:[EMIM][TFSI]) a été changée pour ce dispositif (1:3, copolymère:liquide ionique, poids:poids). Pour le dispositif b), la proportion de copolymère:gel ionique est aussi 1:3. Par contre la tension de seuil est près de 0 V : à de **(-0.38 ± 0.03) V** et **(-1.40 ± 0.04) V** pour des vitesses de balayage de 10 mV/s et 100 mV/s respectivement. Les mesures de tensions de seuil sont rapportées en annexe B.

Le calcul est effectué par extrapolation linéaire de la courbe de la racine carré du courant drain à source par rapport à la tension électrique appliquée à l'électrode de grille qui est aussi rapportée dans l'annexe B. On remarque que la tension de seuil, étant l'intersection à l'axe des abscisses est donnée par $V_{th} = -\frac{\text{interception à l'axe des ordonnées}}{\text{pente de la courbe linéaire}}$. Le résultat obtenu de -5.31 V est surprenant. En regardant l'équation, on s'aperçoit que la pente de la courbe est d'une valeur raisonnable, par contre, la valeur de l'intercepte à l'axe des ordonnées est particulièrement élevée. Cela suggère que le dispositif avait une couche mince de WO₃ initialement plus réduite, ce qui permet d'expliquer une tension de seuil beaucoup plus élevée (cathodique) pour éliminer les porteurs de charges supplémentaires.

Pour le filtre à taille réduite (échantillon b), l'aire de l'interface gel ionique/WO₃ change (annexe B), la mobilité de charge est de **(0.07 ± 0.02) cm²V⁻¹s⁻¹** à 10 mV/s et **(0.021 ± 0.005) cm²V⁻¹s⁻¹** à 100 mV/s. On remarque que la mobilité de charge change très peu avec le changement de grandeur du filtre.

En sommes, nous remarquons que d'un dispositif à un autre, la tension de seuil était différente selon le filtre était plus grand ou plus petit. Par contre, le changement de tension de seuil semble être plus étroitement relié à l'état initial de la couche mince de WO₃ qu'à la géométrie du filtre lui-même. L'état initial de la couche mince de WO₃ dépend de la synthèse elle-même ainsi que les mesures antérieures à la caractérisation. Pour les deux échantillons observés, il est possible que ces paramètres aient été différents, d'où la difficulté d'isoler la contribution de la géométrie du filtre.

3.1.5 Épaisseur du gel ionique

L'épaisseur du gel ionique a été variée lors de la déposition par méthode "drop-cast" en évitant d'utiliser un filtre pour confiner l'électrolyte. Les caractéristiques de output pour les dispositifs de la figure 29 ont été obtenues à des valeurs de tension de grille de $V_g = -0.4, 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$ V, à une vitesse de balayage de 10 mV/s.

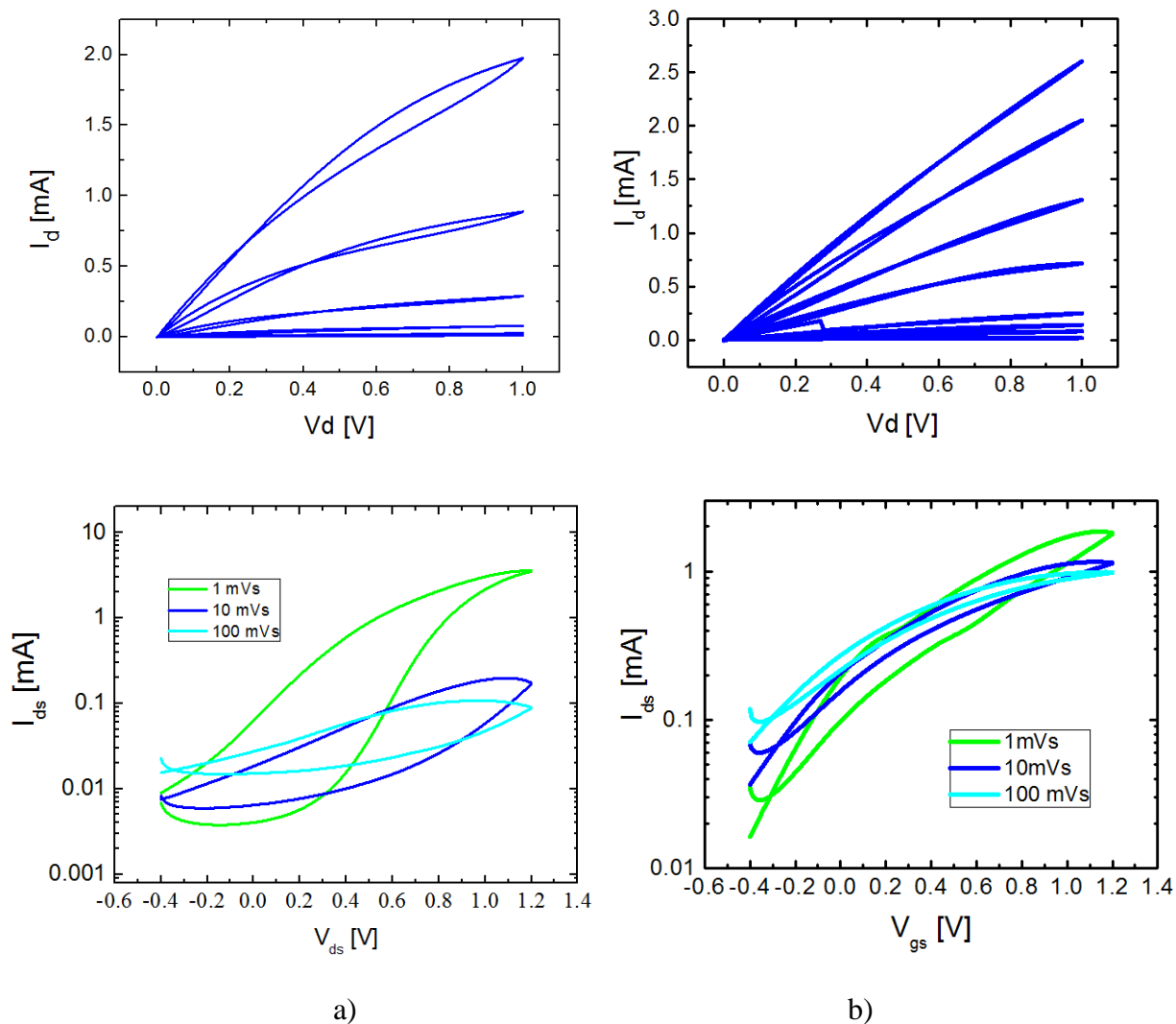


Figure 31: Deux transistors à base d'oxyde de tungstène utilisant en tant qu'électrolyte le gel ionique SMS/[EMIM][TFSI] (1:4). Différentes quantité de gel ionique ont été utilisés pour la modulation de la conductance pour a) : $0.06 \mu\text{L}/\text{mm}^2$ (1 μL de solution déposée) b) : $0.27 \mu\text{L}/\text{mm}^2$ (5 μL de solution déposée). Électrodes en or.

Les calculs de tension de seuil (V_{th}) pour le dispositif en a) ont permis de déduire **(0.440±0.003) V** à 100 mV/s, **(0.727±0.008) V** à 10 mV/s et **(0.5052±0.0003) V** à 1 mV/s. Pour le dispositif en b), les tensions de seuils sont de **(-0.8219±0.0006) V** à 100 mV/s, **(-0.707±0.001) V** à 10 mV/s et **(-0.5386±0.0007) V** à 1 mV/s. Il semblerait que le fait d'appliquer plus de gel ionique modifie considérablement la tension de seuil du dispositif, si ce n'est pas encore une fois l'état initial de la couche mince qui affecte les résultats.

Les valeurs obtenues pour la mobilité dépendent de la vitesse de balayage pour le dispositif ayant une faible épaisseur de gel ionique tandis qu'elle est constante pour le dispositif à forte épaisseur. Cela suggère que le temps de réponse du dispositif (caractérisé par la constante de temps $\tau = RC$, où R et C sont la résistance et la capacitance du gel ionique) est plus important pour un dispositif fait à base de couche de gel ionique plus épaisse. Cela étant dit, le dispositif avec couche de gel ionique plus mince a des mobilités de **(1.0±0.2) $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$** à 100 mV/s, **(4±1) $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$** à 10 mV/s et **(6±1)·10¹ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$** à 1 mV/s. Dans la littérature, il a été énoncé que l'intercalation de proton améliore les propriétés de transport du WO_3 sous sa structure orthorombique. Bien que le semi-conducteur soit nanostructuré et que les joints de grains se comportent comme des pièges de porteurs de charge, la valeur de mobilité peut atteindre jusqu'à 319 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ lorsque le WO_3 est sous forme de nano flocons [58]. Une valeur de mobilité de 60 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les nanostructures synthétisées et intercalées de protons est donc plausible.

3.1.6 Nature des électrodes drain et source

Les caractéristiques outputs et transfer ont été aussi obtenus pour des dispositifs faits avec des électrodes en or ou en ITO. La largeur des électrodes est de 4 et 6 mm et la distance inter-électrodes est de 10 et 100 μm pour l'or et l'ITO, respectivement. Ces mesures ont été réalisées à des conditions d'air ambiant, comparativement aux mesures effectuées précédemment qui étaient en boîte à gant (O_2 et $\text{H}_2\text{O} \leq 10$ ppm). Les caractéristiques output sont illustrées à la figure 30 pour l'or et pour l'ITO.

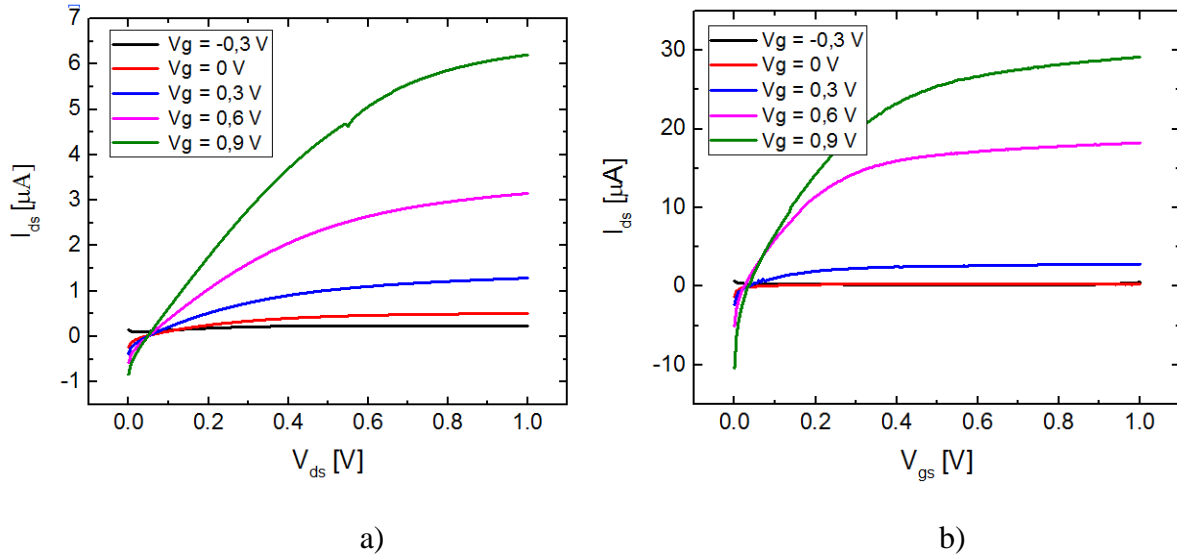


Figure 32: Caractéristiques output pour deux transistors à base d'oxyde de tungstène avec gel ionique incluant SMS et [EMIM][TFSI] avec proportion massique de (1:4). Dispositif en a) : électrode en ITO, dispositif en b) : électrodes en or. La largeur du canal est de 4 mm pour l'or et 6 mm pour l'ITO. La distance inter-électrode pour l'or est de 10 μm et pour l'ITO 100 μm .

Avec le dispositif ayant des électrodes en ITO on observe un courant plus faible par rapport au dispositif à base d'électrodes en or.

Le dispositif à base d'électrodes d'or présente un courant de fuite [13] plus important que le dispositif utilisant des électrodes d'ITO (voir partie initiale des courbes). Possiblement relié au fait que pour le dispositif avec électrodes en or, les électrodes *drain* et *source* ont des aires de surface plus élevées (pour l'ITO, 7 mm X 100 μm = 7 mm X 0,1 mm = 0,7 mm², pour l'or, 4 mm x 600 μm = 4 mm X 0.600 mm = 2.4 mm²). De plus, afin de comparer le plus adéquatement possible les deux dispositifs, I_{ds} doit être normalisée par la géométrie du canal du transistor puisque les géométries de canal de deux dispositifs sont différentes (figure 31).

Il est à prendre en note que l'or et l'ITO n'ont pas le même travail de sortie. Pour l'ITO la barrière à franchir pour doper le semi-conducteur est de 0.1 eV ($E_c - \phi_m = -4.6 + 4.7 = 0.1$ eV) ce qui est moindre par rapport au dispositif fait à base d'électrodes en or où la barrière énergétique est de 0.8 eV ($E_c - \phi_m = -4.6 \text{ eV} + 5.4 \text{ eV} = 0.8$ eV). Cette différence pourrait expliquer en partie la différence de tension de seuil observé dans les courbes de transfert de la figure 32.

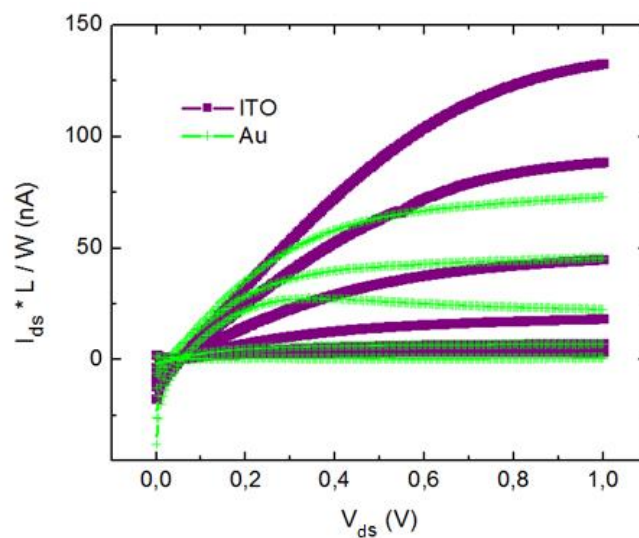


Figure 33: Caractéristiques output normalisées par la géométrie pour les transistors à base de couches minces de WO_3 et de gel ionique à base de SMS/[EMIM][TFSI] utilisant des électrodes en or et en ITO (modification de la figure 30)

Nous remarquons qu'une normalisation par la géométrie du canal n'affecte pas la différence du courant de fuite du dispositif, ce qui suggère l'influence de l'aire de surface des contacts de drain et source (qui est plus petite pour l'ITO, $7 \text{ mm} \times 100 \mu\text{m} = 7 \text{ mm} \times 0,1 \text{ mm} = 0,7 \text{ mm}^2$, par rapport à l'or, $4 \text{ mm} \times 600 \mu\text{m} = 4 \text{ mm} \times 0,600 \text{ mm} = 2,4 \text{ mm}^2$).

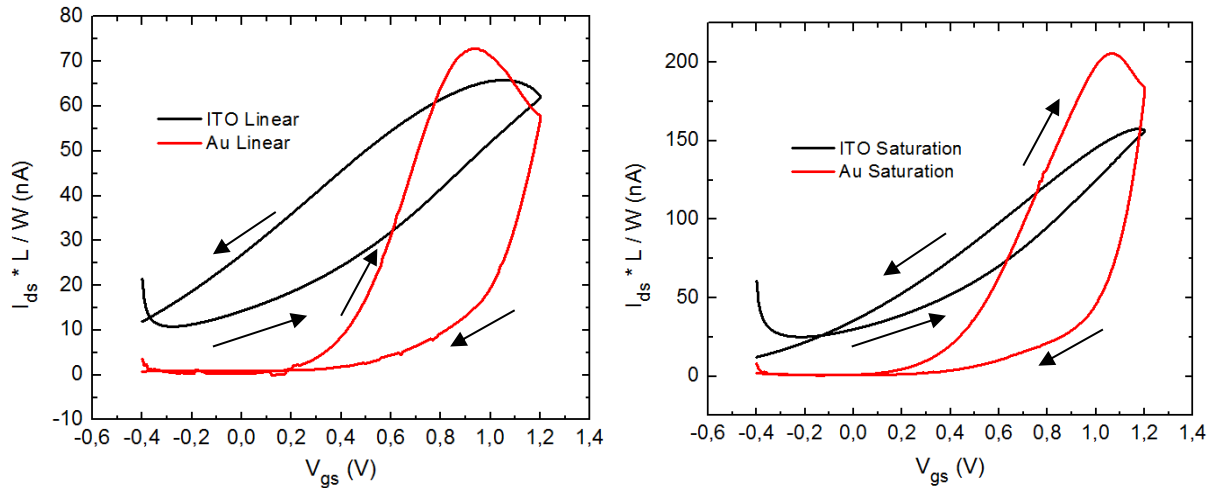


Figure 34: Caractéristiques Transfer sous régime a) linéaire ($V_{ds} = 0,3$ V) et b) saturation ($V_{ds} = 1$ V), pour des électrodes en or et en ITO.

Pour tirer davantage d'information sur les dispositifs, les mesures de transfer ont été exécutées soit dans le régime linéaire ou de saturation pour les dispositifs à base d'électrode d'or et d'ITO (figure 32). On remarque que la modulation du courant semble être plus élevée. Par contre, il serait intéressant de faire d'autres mesures dans les conditions ambiantes, car il ne faut pas éliminer la possibilité de rencontrer un mécanisme instable à la place d'une modulation du courant réversible. Si plusieurs cycles de cette mesure ne permettent pas de conserver l'augmentation de courant à partir d'une tension de $V_g = 0.4$ V, cela veut dire que la couche mince est réduite et qu'il n'est peut-être pas possible de l'oxyder à nouveau.

L'hystérésis des dispositifs à base d'électrodes en or est dans le sens horaire. Ce qui pourrait signifier que le piégeage des électrons est plus important que les effets de dérive des ions dans les couches minces de WO_3 pour les dispositifs à base d'électrodes en or.

Pour l'ITO et l'or respectivement, les mesures de tension de seuil sont de **0.20 V** et **-0.95 V** pour le régime linéaire et **(-0.62±0.04) V** et **(0.14±0.01) V** pour le régime de saturation. Les densités de charge à la valeur de I_{ds} maximale calculées par intégration du courant de déplacement [14] sont de **2·10¹⁴** et **9·10¹³ cm⁻²** pour le régime linéaire et **2·10¹²** et **9·10¹¹ cm⁻²** pour le régime de saturation. La plus faible densité de charge est celle de la couche mince d'oxyde de tungstène sur électrodes en or.

La mobilité dans le cas de l'or, dans le régime linéaire, est de $(0.032 \pm 0.006) \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ et, dans le régime de saturation, est de $(0.8 \pm 0.2) \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Pour les dispositifs à base d'électrode d'ITO, la mobilité des charges était de $(0.6 \pm 0.1) \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ dans le régime linéaire et $(0.022 \pm 0.005) \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ dans le régime de saturation. On remarque que la mobilité de charge est plus élevée dans le régime linéaire pour les électrodes d'ITO. Par contre, pour un dispositif fait à base d'électrodes en or, la mobilité des charges est plus importante pour le régime de saturation. Cela peut s'expliquer par la différence de fonction de travail pour l'interface or/ WO_3 et ITO/ WO_3 . En effet, tel que mentionné, la barrière d'injection pour or/ WO_3 est plus élevée (0.8 eV comparativement à 0.1 eV pour ITO/ WO_3). L'application d'une tension V_{ds} élevée pour les électrodes en or améliore donc l'alignement des niveaux comparativement à l'interface ITO/ WO_3 . Lorsque les bandes sont bien alignées, le transport d'électron dans le WO_3 nanostructuré est plus facile pour le dispositif incluant les électrodes en or, car la distance inter-électrode est plus courte.

Le ratio **ON/OFF** du dispositif est de **219** pour le régime linéaire et **321** pour le régime à saturation pour un dispositif à base d'électrodes en or et de **6.1** pour le régime linéaire et **6.3** pour le régime de saturation du dispositif fait d'électrodes en ITO. On remarque que la modulation est relativement faible à cause d'un courant à l'état OFF élevé, ce qui est expliqué par la nature cristalline des couches minces d'oxyde de tungstène. L'alignement presque idéal du niveau de fermi des électrodes en ITO avec la bande de conduction du WO_3 n'aide pas à réduire la couche mince davantage, ce qui explique la faible valeur de modulation pour un dispositif à base de ces électrodes.

Le tableau 2 énumère différentes valeurs de mobilité des électrons et de tension de seuil pour des transistors fait à base de gel ionique constitués du copolymère SMS et du liquide ionique [EMIM][TFSI].

Tableau 2: Transistors à base de gel ionique SMS/[EMIM][TFSI]

Semi-conducteur	Copolymère	W [μm]	L [μm]	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	V _{th} [V]	Référence
CNT	SMS (13-65-13)	100	5	20	-	[59]
CNT	SMS (8.9-67-8.9)	500	50	17 ± 3	0.5 ± 0.08	[60]
ZnO	SMS (x-x-x)	200	50	1.9	0.5	[61]
P3HT	SMS (6-125-6)	400	20	1.52 ± 0.78	-0.3 ± 0.05	[40]
P3HT	SMS (x-x-x)	-	-	1	0.1 Vs Ag/AgO	[62]
P3HT	SMS (x-x-x)	200	50	2.4	-0.35	[61]
PQT-12	SMS (6-125-6)	400	20	1.77 ± 0.69	-0.2 ± 0.12	[40]
WO ₃	SMS (17-120-17)	4000	10	0.6 ± 0.1	-1.17 ± 0.07	-

On remarque que les valeurs de mobilités trouvées se situent en général dans une plage comprise entre 0.04 et 2.1. Puisqu'un échantillon avait une valeur de mobilité qui dépendait de la rapidité de balayage du voltage de grille (voir annexe B), les valeurs rapportées sont pour des vitesses de balayage de 100 mV/s. En considérant la moyenne des mobilités, on obtient une valeur de $\mu = 0.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. On remarque qu'en comparaison avec des transistors à base de gels ionique et du polymère P3HT ou PQT-12, la valeur de mobilité obtenue est plus petite. Ce qui laisse croire que dans la nanostructure synthétisée, le transfert de charge serait plus difficile entre les joints de grains de l'oxyde de métal que le transfert d'une chaîne à l'autre dans les polymères. On remarque aussi que les nanotubes de carbone et l'oxyde de métal ZnO ont des propriétés de transports plus intéressantes que les nanostructures synthétisées.

Tableau 3: Détails des paramètres des transistors à base de WO₃

Semi-conducteur	Gel déposé [μL - μL/mm ²]	Ratio	Géométrie du filtre	Géométrie de grille	W [μm]	L [μm]	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]			V _{th} [V]		
WO3	4 - 0.11	1:4	4x9 (2x5)	3X6	4000	10	0.05 ± 0.01	-1.31 ± 0.01				
	0.04 ± 0.02						-1.78 ± 0.02					
	5 - 0.138	1:3	3X6 (1X4)				1.2 ± 0.2	-0.720 ± 0.003				
	5 - 0.27						0.07 ± 0.02	-0.38 ± 0.03				
	5 - 0.138		4X9 (2X5)				0.04 ± 0.01	-5.310 ± 0.006				
	1 - 0.06	1:4	3X6 (1x4)	2x6			1.0 ± 0.2	0.440 ± 0.003				
	5 - 0.27						2.1 ± 0.5	-0.8219 ± 0.001				

Le tableau 3 illustre la différence des paramètres pour chaque transistor fabriqués lors du projet de maîtrise.

3.2 Caractérisation optique

Afin d'évaluer le potentiel des couches minces de WO₃ pour l'application à des transistors de type électrochromiques, l'absorption optique des couches minces d'oxyde de tungstène a été caractérisée. Deux spectrophotomètres différents ont été utilisés tel que discuté dans les sections suivantes (Perkin Elmer Lambda 1050 et Agilent Cary 7000).

3.2.1 Réflexion spéculaire

Le spectrophotomètre Cary 7000 permet d'obtenir les spectres de réflexion spéculaire pour chacune des polarisations (*s* et *p*) du faisceau incident (voir aussi chapitre 2). L'angle du faisceau incident sur l'échantillon est de 8°, par analogie à l'angle d'incidence fixé par défaut dans l'appareil Lambda 1050 (voir aussi chapitre 2). La réflexion obtenue pour des échantillons avec des épaisseurs différentes est illustrée à la figure 31. L'étude statistique sur une population de douze échantillons (3 par épaisseur) suggère que l'épaisseur des échantillons n'a que peu d'influence sur le spectre de réflexion spéculaire.

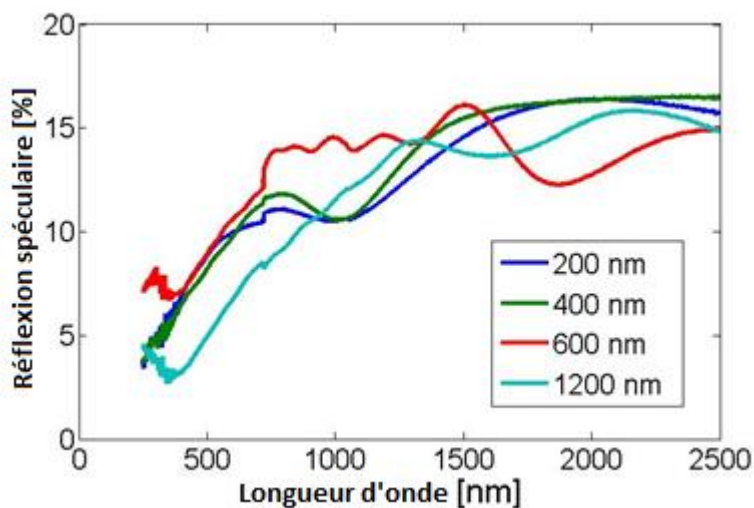


Figure 35: Réflection spéculaire à un angle d'incidence de 8° pour plusieurs épaisseurs de couches minces d'oxyde de tungstène sur substrat de verre (lame de microscope, Cary 7000).

3.2.2 Transmission spéculaire

Les spectres de la figure 34, obtenue avec le spectrophotomètre Cary 7000, montre que l'épaisseur de la couche a une influence sur le spectre de transmission. Avec une épaisseur plus importante, une diminution de la transmission ainsi qu'un déplacement de la transmission vers les longueurs d'onde plus longues est observé.

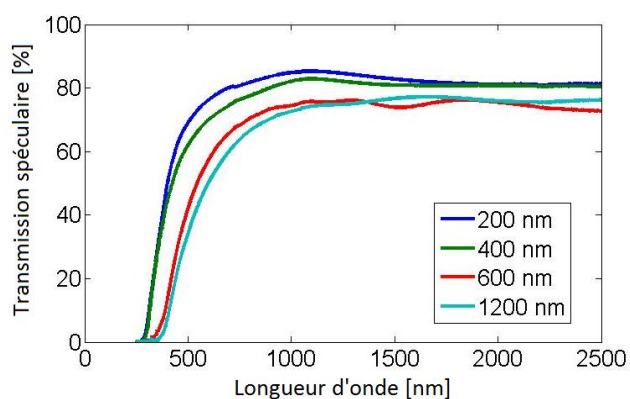


Figure 36: Spectres de transmission spéculaire pour différentes épaisseurs de couches minces d'oxyde de tungstène sur substrat de verre (lame de microscope, Cary 7000)

Il a été possible d'isoler la partie spéculaire de la transmission aussi à l'aide du spectrophotomètre Lambda1050 (figure 35). L'influence de l'épaisseur est la même que celle observée avec le Cary 7000 (figure 34). Bien que la résolution en longueur d'onde ne soit pas la même et que l'étendue d'acquisition est différent, il a été possible de comparer la transmission spéculaire récoltée à l'aide des deux instruments (figure 36). L'agencement des courbes (figure 34) suggère que l'utilisation d'un appareil à l'autre n'affecte pas ou peu le spectre de transmission spéculaire. Cette dernière conclusion permet d'utiliser, de façon consistante, un spectrophotomètre ou l'autre pour des mesures de transmission et réflexion spéculaire.

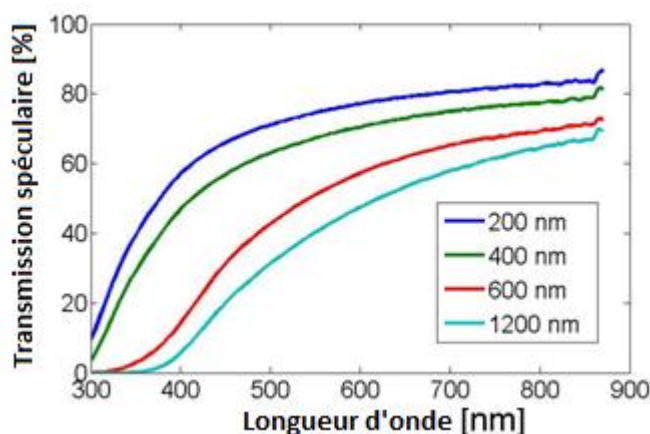


Figure 37: Spectres de transmission spéculaire enregistrés au Lambda 1050 avec échantillon en mode transmission pour plusieurs épaisseurs de couche minces d'oxyde de tungstène sur substrat de verre (lame de microscope)

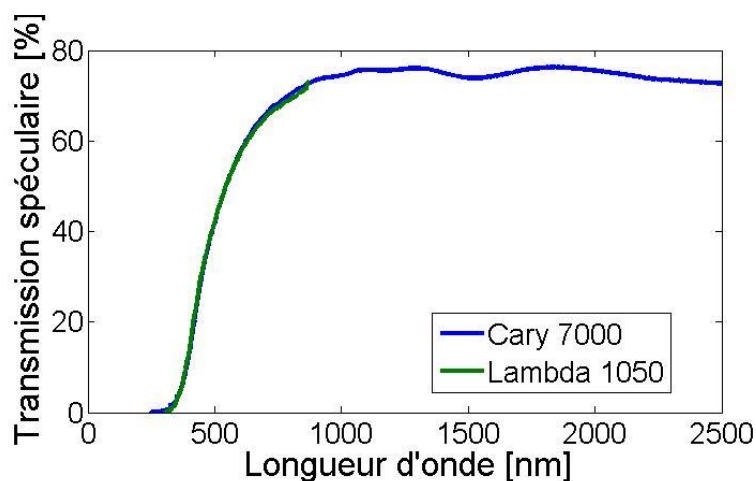


Figure 38: Comparaison des spectres de transmission spéculaire prisés aux spectrophotomètres Cary 7000 et Lambda 1050.

3.2.3 Mesures de diffusion en réflexion et en transmission

Il est possible de mesurer à partir du spectrophotomètre Lambda 1050 la composante de diffusion en réflexion et en transmission. Pour ce faire, trois mesures sont nécessaires.

D'abord, il faut caractériser la contribution du module *light trap*. Celui-ci sert à absorber le faisceau lumineux suite à une transmission spéculaire. Pour mesurer la partie du faisceau lumineux non absorbée, le module *light trap*, est caractérisé sans échantillon et un spectre est obtenu (figure 37). Ce spectre permet de conclure que le signal non-absorbé par le *light trap* est négligeable pour des longueurs d'onde situées entre 300 et 650 nm. En effet, dans cette zone, la réflexion est inférieure à ~0.1%.

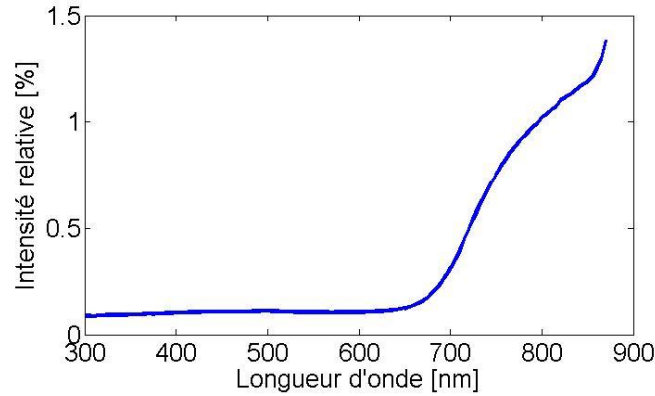


Figure 39: Intensité relative du faisceau envoyé vers le port échantillon par rapport au faisceau référence enregistrée en mode réflexion avec le spectrophotomètre Lambda 1050 sans couches minces d'oxyde de tungstène et avec module *light trap*

La transmission totale de l'échantillon est caractérisée en remplaçant le module *light trap* par le module *Spectralon*. Le spectre ainsi obtenu inclut la transmission diffuse et spéculaire de l'échantillon. Pour isoler la partie diffuse de l'échantillon, une mesure de transmission avec échantillon et module *light trap* est enregistrée.

Ce spectre doit être corrigé en fonction du signal non absorbé par le module *light trap*. Pour ce faire, l'équation suivante est utilisée:

$$I_{diff-T} = I_{LT-S} - (I_{LT-NS} \cdot I_T/100)$$

Où : I_{diff-T} est l'intensité de la transmission diffuse

I_{LT-S} est l'intensité enregistré avec le module *light trap* et l'échantillon

I_{LT-NS} est l'intensité enregistré avec le module *light trap* sans échantillon

I_T est l'intensité enregistré en transmission totale (échantillon et module *Spectralon*)

3.2.3.1 Diffusion en transmission

Suite à la correction décrite, les spectres de diffusion sont présentés à la figure 38 pour chaque épaisseur de couches minces. Les échantillons à faible épaisseurs (200 et 400 nm) présentent des pics de diffusion maximale à de plus faibles longueurs d'onde. Lorsque l'épaisseur devient plus importante, on remarque que l'atténuation des photons transmis de haute énergie devient plus importante

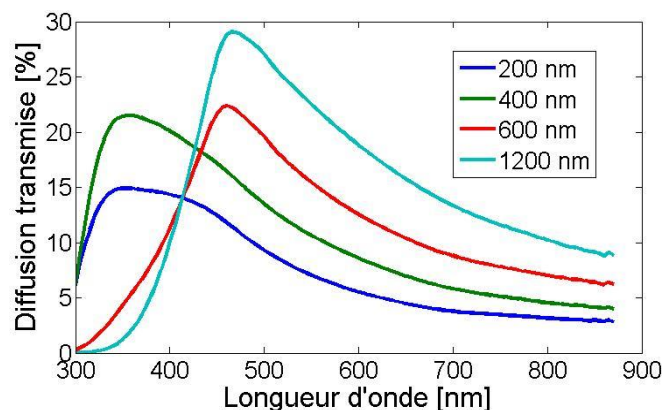


Figure 40: Spectres de diffusion transmise corrigés par les pertes du module *light trap* enregistré par le spectrophotomètre Lambda-1050 avec échantillon de WO_3 en mode transmission et module *light trap*.

La diffusion obtenue n'est qu'une fraction de la diffusion totale de l'échantillon si nous prenons compte de la diffusion qui a aussi lieu par réflexion.

3.2.3.2 Diffusion en réflexion

Afin de vérifier l'hypothèse d'équivalence entre la diffusion par réflexion et la diffusion par transmission, la diffusion par réflexion a été mesurée à partir du spectrophotomètre Lambda 1050. La figures 39 illustre la diffusion par réflexion et par transmission (corrigé en prenant compte des pertes du module *light trap*) pour une couche mince d'oxyde de tungstène ayant une épaisseur de 1200 nm.

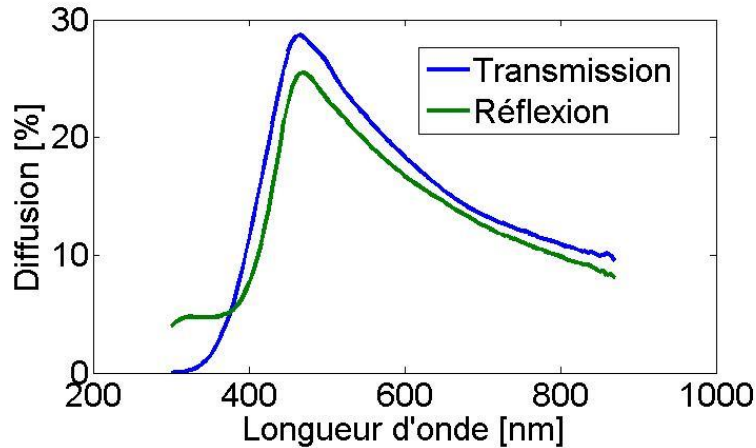


Figure 41: Spectre enregistré au Lambda 1050 avec échantillon en mode transmission (courbe bleue) et réflexion diffuse (courbe verte) avec module *light trap*

Selon les mesures de diffusion (figure 39), lorsque l'échantillon est observé en mode réflexion, la diffusion est généralement moins importante pour des longueurs d'ondes de 400 nm et plus. La diffusion en transmission est moins importante que la diffusion en réflexion pour des faibles longueurs d'ondes (entre 300 et 400 nm). Cette différence s'explique simplement par l'absorption du substrat en verre en mode transmission.

3.2.4 Calcul de l'absorption des couches minces de nanostructures

L'absorption des couches minces est calculée selon l'équation suivante :

$$A = 100 - T - 2 * d - R \quad (8)$$

Où : A est l'absorption des couches minces

T est le spectre de transmission après correction de diffusion

d est la diffusion transmise au travers l'échantillon

R est la réflexion spéculaire de l'échantillon

La figure 40 montre les résultats obtenus. L'absorption est plus importante pour des couches minces avec une épaisseur plus importante.

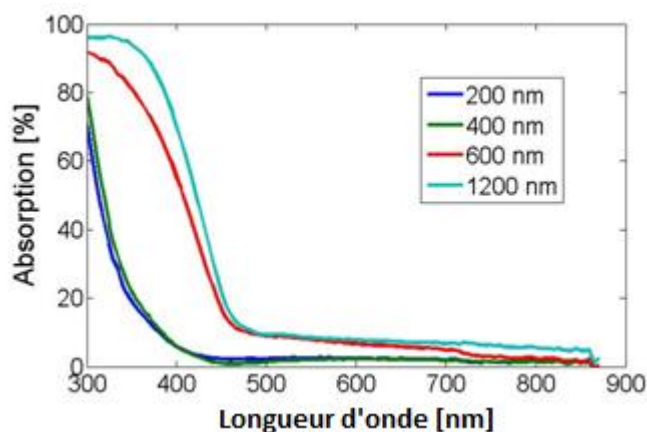


Figure 42: Spectres d'absorption obtenus selon l'équation (8) pour différentes épaisseurs des couches minces de WO_3 sur substrat de verre.

3.2.5 Reproductibilité des données

Pour évaluer la reproductibilité des résultats, douze échantillons (trois échantillons pour chaque épaisseur de couches minces) ont été mesurés. La figure 41 illustre la transmission spéculaire enregistrée pour chacun des échantillons ainsi que la variation de plus ou moins un écart type (lignes pointillées). Les courbes continues sont les moyennes pour l'ensemble des échantillons.

La figure 42 montre la variation de l'écart type des spectres d'absorption pour les couches minces d'oxyde de tungstène sur substrats en verre.

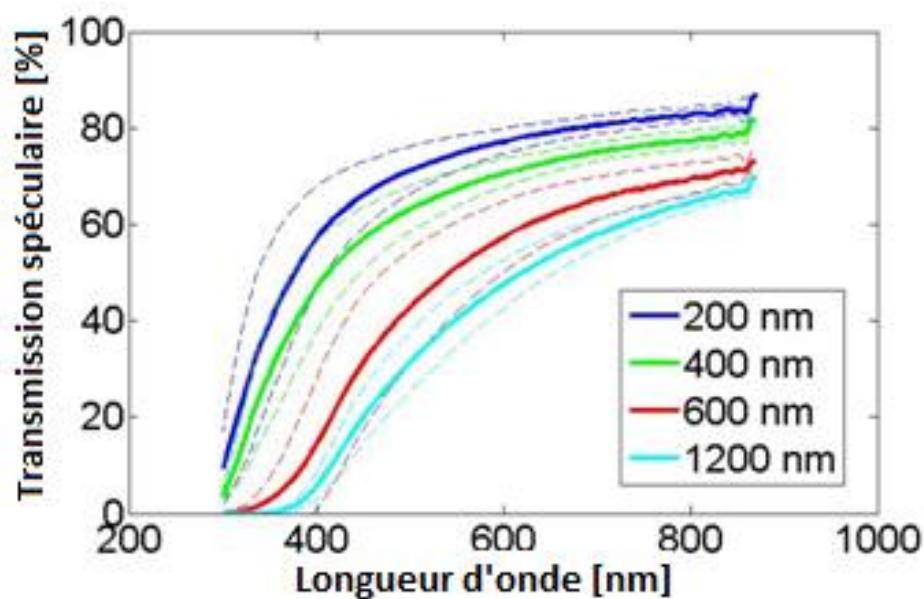


Figure 43: Spectre de transmission spéculaire moyen pour 3 échantillons par épaisseur de couches minces d'oxyde de tungstène sur substrat de verre (lame de microscope)

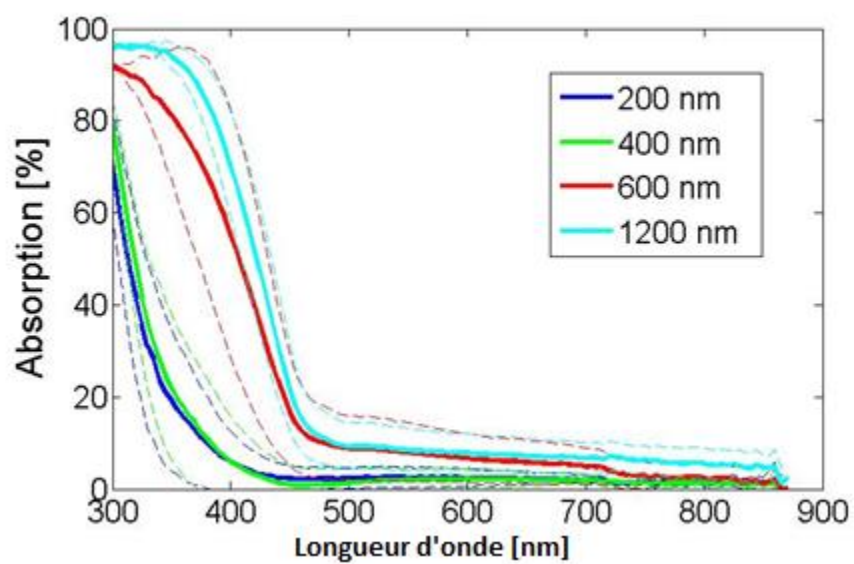


Figure 44: Spectre d'absorption des couches minces d'oxyde de tungstène et variation d'un écart type avec mesure de trois échantillons par épaisseur de couches minces

3.3 Caractérisation morphologique

Pour assurer une bonne intégration des couches minces d'oxyde de tungstène à des dispositifs tels que les transistors à couches minces électrochromiques, la morphologie des couches doit être favorables (recouvrement complet de la surface et surface lisse). Il est convenable de caractériser d'abord les substrats d'oxyde de silicium et de verre afin de caractériser les couches successives, soit l'oxyde de tungstène. Les résultats sont présentés dans les sections suivantes en gardant l'ordre de déposition des couches.

3.3.1 Morphologie du substrat d'oxyde de silicium et de verre

La première étape de la caractérisation morphologique des dispositifs est d'observer le substrat. Les substrats utilisés au cours du projet sont de l'oxyde de silicium ainsi qu'un substrat de verre sur lequel de l'oxyde d'étain dopé à l'indium est déposé par le manufacturier (et que nous avons gravé par gravure liquide (figure 43 et 44).

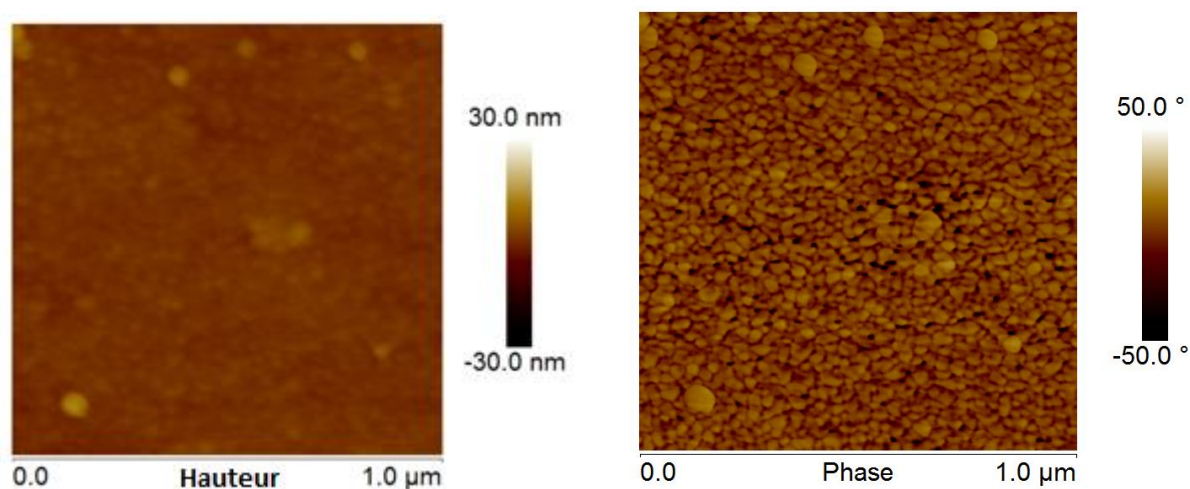


Figure 45: Images AFM d'un substrat de verre obtenue après gravure humide de l'ITO. Gauche : image en hauteur. Droite : image en phase

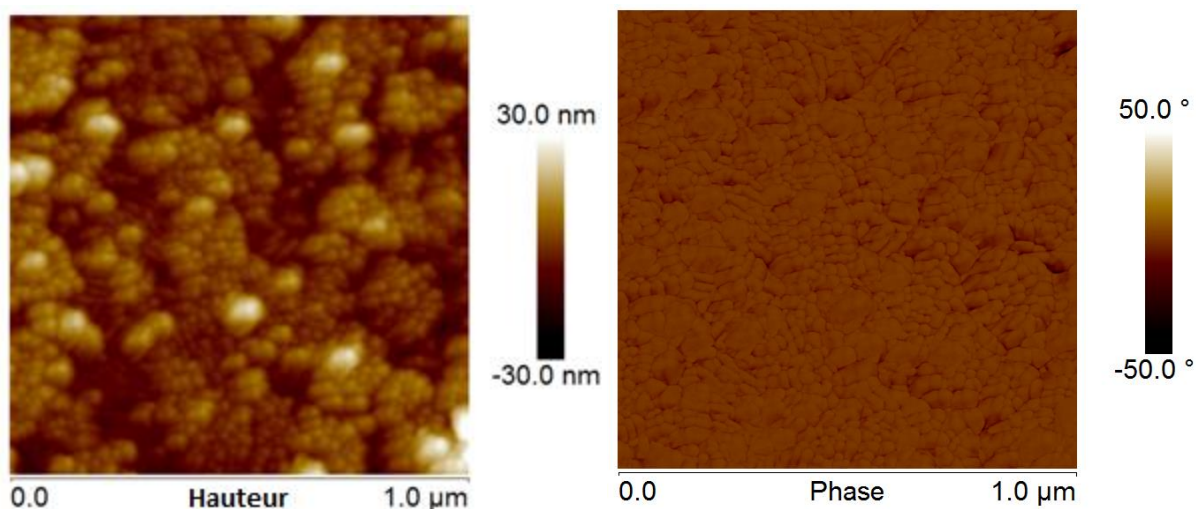


Figure 46: Images AFM d'électrodes en ITO. Gauche : image hauteur. Droite : image en phase

Il est à remarquer que l'ITO, lorsque gravé par gravure humide à l'acide chloridrique (HCl), laisse place à une surface en verre beaucoup moins rugueuse. La rugosité de surface de l'ITO est de $R_q = 6.38 \text{ nm}$ et celle du verre est de $R_q = 0.809 \text{ nm}$.

3.3.2 Morphologie de l'oxyde de tungstène

Une fois les substrats caractérisés, la morphologie de l'oxyde de tungstène sur ceux-ci est aussi étudiée et rapporté aux figures 45 et 46.

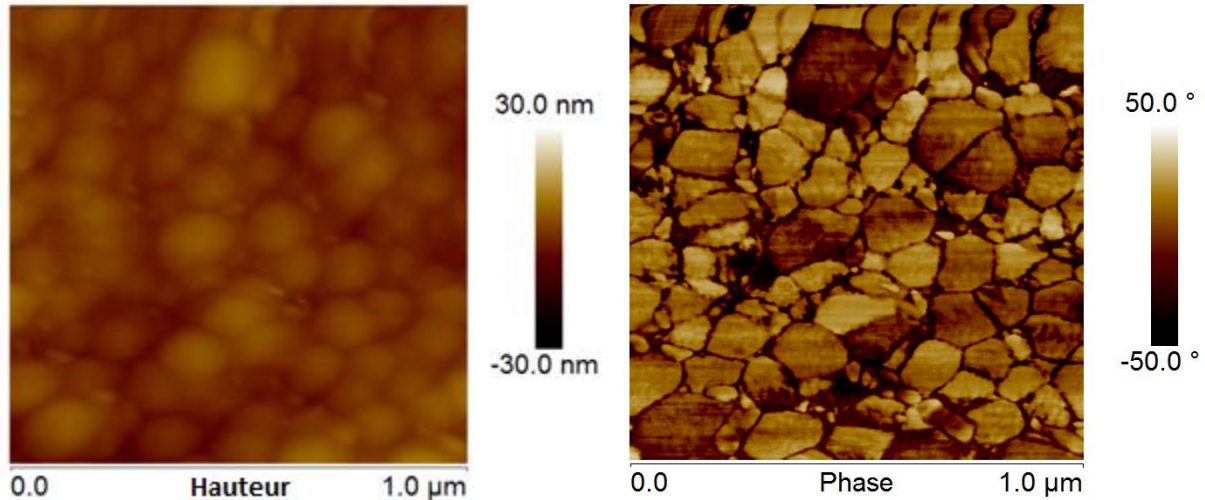


Figure 47: Image AFM d'une couche mince de WO_3 sur oxyde de silicium (1 μm x 1 μm)

Gauche : Image en hauteur ; Droite : Image en phase

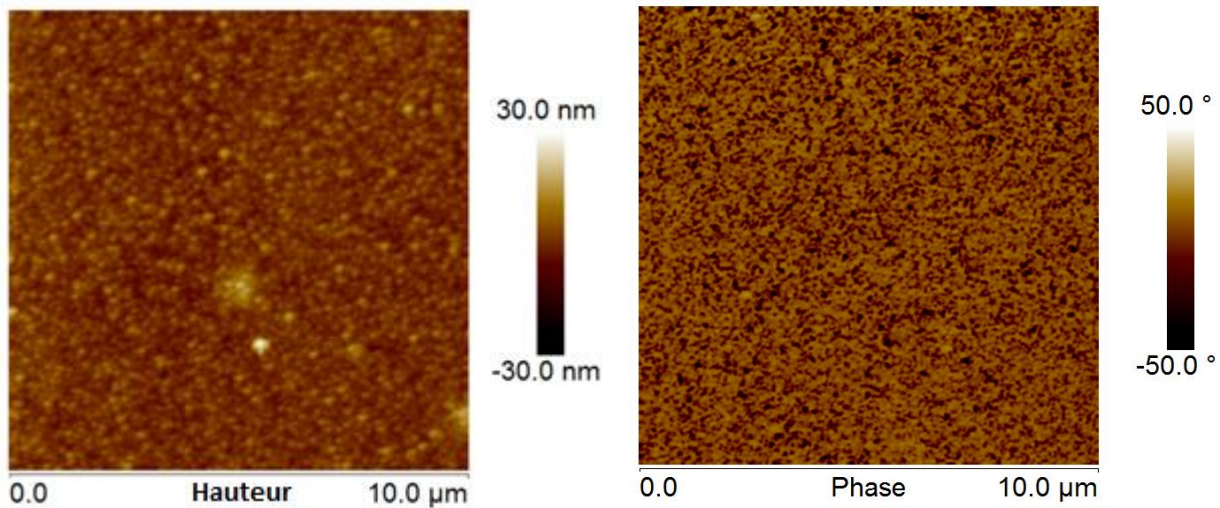


Figure 48: Image AFM d'une couche mince de WO_3 sur oxyde de silicium (10 μm x 10 μm)

La mesure de rugosité de la surface est de $R_q = 2.57$ nm pour l'image de 1 μm x 1 μm et $R_q = 2.95$ nm pour l'image à 10 μm x 10 μm . La grandeur moyenne des particules obtenue à partir de l'image à 1 μm x 1 μm est de 58 nm. Cette dernière conclusion a été obtenue en considérant la longueur de corrélation de l'image au moyen de la Densité Spectrale de Puissance (PSD) en 1 dimension (figure 45). L'intersection de la tendance linéaire et exponentielle est à la fréquence

spatiale correspondante à la longueur de corrélation. Le résultat obtenu est donc une fréquence de $17 \mu\text{m}^{-1}$ et la grandeur moyenne des grains est de 58 nm.

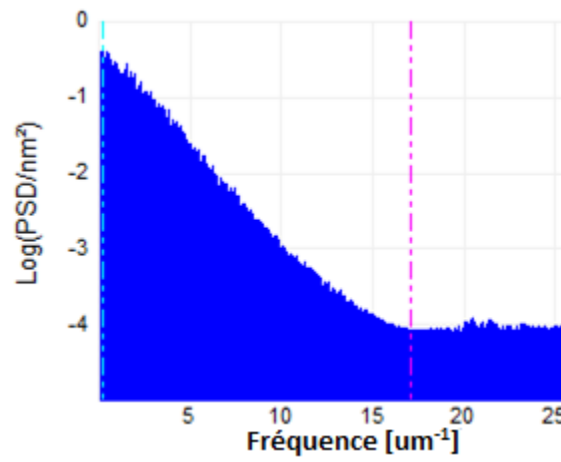


Figure 49: Logarithme de la densité de puissance spectrale par rapport à la fréquence spatiale de la figure 44

CHAPITRE 4 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Lors de ce projet, des transistors électrochimiques ont été réalisés par l'utilisation de gels ioniques, en tant que diélectriques et du semi-conducteur WO_3 , en tant que matériaux de canal de transistor. Ces dispositifs ont été fabriqués majoritairement en utilisant des électrodes en or déposés par évaporation sur un substrat d'oxyde de silicium mais aussi en utilisant des électrodes en ITO. L'électrode de grille était composée d'une encre de carbone activée déposée sur un feuillet de carbone afin d'avoir une grande aire de surface. Les couches minces nanostructurées et mésoporeuses de WO_3 sont obtenues à partir de la méthode de synthèse sol-gel. Les gels ioniques ont été faits à partir du liquide ionique [EMIM][TFSI] et des copolymères à trois blocs PS-PMMA-PS (SMS) et PS-PEO-PS (SOS).

Les résultats suggèrent que les transistors opèrent bien, c'est-à-dire que le courant est modulé avec des ratios On/Off d'environ 100 et des tensions de seuil de l'ordre de -1.5 V. La densité de charge accumulée est de ca. $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. La valeur de la pente sous le seuil de ces dispositifs est de l'ordre de 2 V/décade, ce qui est cependant élevée pour traiter des applications à haute fréquence, car cela nécessite un balayage de la tension trop rapide à la grille. Les transistors conventionnels ont une pente sous le seuil de l'ordre de 0.4 V/décade.

La densité des états d'interface pour l'interface entre le gel ionique à base de SMS et le WO_3 a été approximée par spectroscopie d'impédance électrochimique et elle est d'environ $3.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$.

La configuration transistor a permis de tirer davantage d'information sur les propriétés de transport des nanostructures d'oxyde de tungstène. Les tensions de seuil pouvaient parfois atteindre des valeurs de -5 V, ce qui suggère une haute réduction de la couche mince lors de la prise de mesure. Cette forte réduction des nanostructures suggère que des tensions élevées (cathodique) ont été appliquées avant la caractérisation.

Le temps de réponse du dispositif étant proportionnel à la constante de temps τ , celui-ci est proportionnel à la résistance et la capacitance du gel ionique. Une faible épaisseur de gel ionique permettrait donc une opération plus rapide des dispositifs en raison de la résistance plus faible du gel. Cette hypothèse est appuyée par les résultats de valeurs de mobilité.

En effet, pour un dispositif avec gel ionique de faible épaisseur ($0.06 \mu\text{L}/\text{mm}^2$), le temps de réponse est plus rapide et le dispositif perçoit la différence de vitesse de balayage à l'électrode de grille. Cela est appuyé par les différentes valeurs de mobilités de charges déduites par les courbes de $\sqrt{I_{ds}}$ vs V_{gs} . La mobilité des porteurs de charge variait entre 1 et $60 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont en accord avec la littérature qui rapporte que pour des nanostructures de WO_3 sous forme de nano flocons, la mobilité des porteurs de charge peut atteindre des valeurs de $319 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ lorsque les nanostructures sont intercalées par des protons.

Les valeurs de mobilité des porteurs de charge pouvaient varier selon la vitesse de balayage de la tension de grille seulement pour un dispositif ayant une faible épaisseur de gel ionique à base de SMS., car d'autre part, à une épaisseur plus élevée ($0.27 \mu\text{L}/\text{mm}^2$), les valeurs de mobilité extraites étaient tout autour de la même valeur. Cela suggère que le temps de réponse est faible pour des épaisseurs importantes et le dispositif ne perçoit pas la différence de vitesse de balayage à l'électrode de grille.

Dans le cas de la présente étude, la mobilité des porteurs de charge était croissante lorsque la vitesse de balayage à l'électrode de grille était plus faible pour un dispositif à faible épaisseur de gel ionique. Cela suggère qu'avec un balayage plus lent, plus d'intercalation de protons pourrait avoir lieu, ce qui améliore les propriétés de transport des couches minces de WO_3 .

Afin d'utiliser les couches minces dans un transistor électrochromique, les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de tungstène doivent être préalablement caractérisées. Pour ce faire, nous avons utilisé la spectrophotométrie. Les spectres d'absorption des couches minces ont été calculés à partir des spectres de transmission, diffusion et réflexion. Les données ont permis de voir que les couches présentent une grande diffusion de la lumière et que cette composante représente environ 15% de la lumière incidente. Ce résultat met à nu le compromis à avoir entre l'aire de surface disponible pour maximiser l'interface gel ionique/ WO_3 et limiter la diffusion de la lumière pour un transistor électrochromique.

Les caractérisations morphologiques ont permis de mettre à nu la faible rugosité du verre utilisé en tant que substrat, la rugosité plus élevée des électrodes d'étain dopé à l'indium et la faible rugosité de surface des couches minces malgré leur nature mésoporeuse. Les couches minces de WO_3 sont donc idéales pour l'application à des dispositifs multicouches tels que les transistors utilisant en tant que diélectrique des gels ioniques. Cette conclusion combinée aux résultats de la

caractérisation optique semble suggérer que nos couches minces sont des candidats intéressants pour les transistors électrochromiques. Pour ce type de transistor, les caractéristiques électrochimiques des transistors pourraient être obtenues, au même temps que les spectres en transmission du WO_3 à l'aide d'un microscope optique capable de fournir les spectres en fonction de la position à l'intérieur de la distance inter-électrodes.

À moyen terme, il serait intéressant de coupler les transistors fabriqués dans le contexte de ce travail à une batterie imprimée, de façon à démontrer des transistors autonomes et portables.

À long terme, nos transistors pourraient contribuer, si agencés en plusieurs transistors, à avancer le domaine du *neuromorphic computing*. En effet des études sont en train d'être menées à l'international sur la possibilité d'interpréter les transistors à modulation de conductance électrolytique comme des synapses, où l'électrode de grille est la pré-synapse et le canal du transistor est la post-synapse [63].

- [1] M. Li, Y. Li, N. Imaishi, and T. Tsukada, “Global simulation of a silicon Czochralski furnace,” *J. Cryst. Growth*, vol. 234, no. 1, pp. 32–46, 2002.
- [2] T. F. Ciszek and T. H. Wang, “Silicon defect and impurity studies using float-zone crystal growth as a tool,” *J. Cryst. Growth*, vol. 237–239, no. 1–4 III, pp. 1685–1691, 2002.
- [3] Y. Xia, W. Xie, P. P. Ruden, and C. D. Frisbie, “Carrier Localization on Surfaces of Organic Semiconductors Gated with Electrolytes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 3, p. 036802, Jul. 2010.
- [4] W. Xie, F. Liu, S. Shi, P. P. Ruden, and C. D. Frisbie, “Charge Density Dependent Two-Channel Conduction in Organic Electric Double Layer Transistors (EDLTs),” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 16, pp. 2527–2532, 2014.
- [5] B. J. Kim, M. S. Kang, V. H. Pham, T. V. Cuong, E. J. Kim, J. S. Chung, S. H. Hur, and J. H. Cho, “Low-voltage solution-processed graphene transistors based on chemically and solvothermally reduced graphene oxide,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 34, p. 13068, 2011.
- [6] J. H. Cho, J. Lee, Y. Xia, B. Kim, Y. He, M. J. Renn, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, “Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 900–906, 2008.
- [7] S. N. Bhat, R. Di Pietro, and H. Sirringhaus, “Electroluminescence in Ion-Gel Gated Conjugated Polymer Field- Effect Transistors,” *Chem. Mater.*, 2012.
- [8] S. R. Thomas, P. Pattanasattayavong, and T. D. Anthopoulos, “Solution-processable metal oxide semiconductors for thin-film transistor applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 16, p. 6910, 2013.
- [9] B. G. Streetman and S. K. Banerjee, *Solid state electronic devices*. 2009.
- [10] L. Santos, D. Nunes, T. Calmeiro, R. Branquinho, D. Salgueiro, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, and E. Fortunato, “Solvothermal Synthesis of Gallium–Indium–Zinc–Oxide Nanoparticles for Electrolyte-Gated Transistors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 638–646, Jan. 2015.
- [11] H. Yuan, H. Shimotani, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, and Y. Iwasa, “High-Density Carrier Accumulation in ZnO Field-Effect Transistors Gated by Electric Double

- Layers of Ionic Liquids,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 7, pp. 1046–1053, Apr. 2009.
- [12] M. Lee, J. R. Williams, S. Zhang, C. D. Frisbie, and D. Goldhaber-Gordon, “Electrolyte Gate-Controlled Kondo Effect in SrTiO_3 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 25, p. 256601, Dec. 2011.
- [13] P. Stallinga, *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [14] J. Sayago, F. Soavi, Y. Sivalingam, F. Cicoira, and C. Santato, “Low voltage electrolyte-gated organic transistors making use of high surface area activated carbon gate electrodes,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 28, p. 5690, 2014.
- [15] C. G. Granqvist, “Electrochromic materials: Microstructure, electronic bands and optical properties,” *Solid State Ionics*, vol. 57, no. 1, pp. 3–12, 1993.
- [16] A. Henningsson, A. Stashans, A. Sandell, H. Rensmo, S. Södergren, H. Lindström, L. Vayssieres, A. Hagfeldt, S. Lunell, and H. Siegbahn, “Proton Insertion in Polycrystalline WO_3 Studied with Electron Spectroscopy and Semi-empirical Calculations,” in *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 47, 2004, pp. 23–36.
- [17] J. . Van Vleck, “Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts or the Iron Group,” vol. 173, no. 1927, 1932.
- [18] M. T. Greiner and Z.-H. Lu, “Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces,” *NPG Asia Mater.*, vol. 5, no. 7, p. e55, Jul. 2013.
- [19] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, and K. Kalantar-zadeh, “Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 12, pp. 2175–2196, Jun. 2011.
- [20] A. Z. Sadek, H. Zheng, K. Latham, W. Wlodarski, and K. Kalantar-Zadeh, “Anodization of Ti thin film deposited on ITO,” *Langmuir*, vol. 25, no. 1, pp. 509–14, 2009.
- [21] T. Fujimoto and K. Awaga, “Electric-double-layer field-effect transistors with ionic liquids,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 23, pp. 8983–9006, Jun. 2013.
- [22] H. Helmholtz, “Studien über electrische Grenzschichten,” *Ann. der Phys. und Chemie*, vol.

- 243, no. 7, pp. 337–382, 1879.
- [23] A. D. Graves and D. Inman, “The electrical double layer in molten salts,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 25, no. 3, pp. 357–372, May 1970.
 - [24] C. Aliaga, C. S. Santos, and S. Baldelli, “Surface chemistry of room-temperature ionic liquids,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 28, pp. 3683–3700, 2007.
 - [25] M. A. . Devanathan and B. V. K. S. R. . Tilak, “The structure of the electrical double layer at the metal-solution interface,” 1966.
 - [26] R. Parsons, “The electrical double layer: recent experimental and theoretical developments,” *Chem. Rev.*, vol. 90, pp. 813–826, 1990.
 - [27] L. L. Zhang and X. S. Zhao, “Carbon-based materials as supercapacitor electrodes,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 9, p. 2520, 2009.
 - [28] W. H. Brattain and C. G. B. Garrett, “Experiments on the interface between germanium and an electrolyte,” *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 2371, no. 1, p. 129, 1955.
 - [29] D. Ofer, R. M. Crooks, and M. S. Wrighton, “Potential dependence of the conductivity of highly oxidized polythiophenes, polypyrroles, and polyaniline: finite windows of high conductivity,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 22, pp. 7869–7879, 1990.
 - [30] C. Yao, Q. Li, J. Guo, F. Yan, and I.-M. Hsing, “Rigid and Flexible Organic Electrochemical Transistor Arrays for Monitoring Action Potentials from Electrogenic Cells,” *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 528–533, 2015.
 - [31] T. G. Bäcklund, H. G. O. Sandberg, R. Österbacka, and H. Stubb, “Current modulation of a hygroscopic insulator organic field-effect transistor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 17, pp. 3887–3889, 2004.
 - [32] W. Xie and C. D. Frisbie, “Organic Electrical Double Layer Transistors Based on Rubrene Single Crystals: Examining Transport at High Surface Charge Densities above 10^{13} cm^{-2} ,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 29, pp. 14360–14368, 2011.
 - [33] J. C. Chou and J. L. Chiang, “Study on the amorphous tungsten trioxide ion-sensitive field effect transistor,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 66, no. 1, pp. 106–108, 2000.
 - [34] R. Misra, M. McCarthy, and A. F. Hebard, “Electric field gating with ionic liquids,” *Appl.*

- Phys. Lett.*, vol. 90, no. 5, pp. 2005–2008, 2007.
- [35] S. H. Kim, K. Hong, W. Xie, K. H. Lee, S. Zhang, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, “Electrolyte-gated transistors for organic and printed electronics,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 13, pp. 1822–1846, Apr. 2013.
 - [36] M. J. Panzer, “Polymer Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistors,” 2007.
 - [37] Y. He, P. G. Boswell, P. Bu, and T. P. Lodge, “Ion Gels by Self-Assembly of a Triblock Copolymer in an Ionic Liquid †,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 18, pp. 4645–4652, 2007.
 - [38] Y. He and T. P. Lodge, “Thermoreversible ion gels with tunable melting temperatures from triblock and pentablock copolymers,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 1, pp. 167–174, 2008.
 - [39] S. Zhang, K. H. Lee, J. Sun, C. D. Frisbie, and T. P. Lodge, “Viscoelastic Properties , Ionic Conductivity , and Materials Design Considerations for Poly (styrene- b -ethylene oxide- b -styrene) -Based Ion Gel Electrolytes,” *Macromolecules*, no. 44, pp. 8981–8989, 2011.
 - [40] J. Lee, L. G. Kaake, J. H. Cho, X.-Y. Zhu, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, “Ion Gel-Gated Polymer Thin-Film Transistors: Operating Mechanism and Characterization of Gate Dielectric Capacitance, Switching Speed, and Stability,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 20, pp. 8972–8981, May 2009.
 - [41] K. H. Lee, M. S. Kang, S. Zhang, Y. Gu, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, “‘Cut and Stick’ Rubbery Ion Gels as High Capacitance Gate Dielectrics,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 32, pp. 4457–4462, Aug. 2012.
 - [42] K. H. Lee, S. Zhang, Y. Gu, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, “Transfer printing of thermoreversible ion gels for flexible electronics,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 19, pp. 9522–7, Oct. 2013.
 - [43] Y. Gu, S. Zhang, L. Martinetti, K. H. Lee, L. D. McIntosh, C. D. Frisbie, and T. P. Lodge, “High toughness, high conductivity ion gels by sequential triblock copolymer self-assembly and chemical cross-linking,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 26, pp. 9652–9655, 2013.
 - [44] J. Choi, Y. Gu, K. Hong, W. Xie, C. D. Frisbie, and T. P. Lodge, “High Capacitance, Photo-Patternable Ion Gel Gate Insulators Compatible with Vapor Deposition of Metal Gate Electrodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 21, pp. 19275–19281, 2014.

- [45] B. Tang, S. P. White, C. D. Frisbie, and T. P. Lodge, “Synergistic Increase in Ionic Conductivity and Modulus of Triblock Copolymer Ion Gels,” *Macromolecules*, p. 150707132909004, 2015.
- [46] S. P. White, K. D. Dorfman, and C. D. Frisbie, “Label-free DNA sensing platform with low-voltage electrolyte-gated transistors,” *Anal. Chem.*, vol. 87, no. 3, pp. 1861–6, Feb. 2015.
- [47] Z. Miao, Q. Wu, X. Li, Q. He, K. Ding, Z. An, and Y. Zhang, “Full-range Gate-controlled Terahertz Phase Modulations with Graphene Metasurfaces,” *Phys. Rev. X*, vol. 5, no. 4, pp. 1–13, 2015.
- [48] C.-F. Chen, C.-H. Park, B. W. Boudouris, J. Horng, B. Geng, C. Girit, A. Zettl, M. F. Crommie, R. a Segalman, S. G. Louie, and F. Wang, “Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene,” *Nature*, vol. 471, no. 7340, pp. 617–620, 2011.
- [49] R. Dammel, *Diazonaphthoquinone-based Resists*, vol. TT11. 1993.
- [50] The Dow Chemical Company, “Technical Data Sheet MEGAPOSITTM SPRTM 220 SERIES i-LINE PHOTORESISTS,” 2014.
- [51] J. R. Vig, “UV/ozone cleaning of surfaces,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 3, no. 3, pp. 1027–1034, 1985.
- [52] J. R. Vig and J. W. Le bus, “UV/Ozone Cleaning of Surfaces,” *IEEE Trans. Parts, Hybrids, Packag.*, vol. PHP-12, no. 4, pp. 365–370, 1976.
- [53] C. Santato, M. Odziemkowski, M. Ulmann, and J. Augustynski, “Crystallographically Oriented Mesoporous WO₃ Films : Synthesis , Characterization , and Applications,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 10639–10649, 2001.
- [54] Michael E. Essington, “Cation Exchange,” in *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach, Second Edition*, 2015, p. 489.
- [55] W. T. Hong, M. Risch, K. A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich, and Y. Shao-Horn, “Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 1404–1427, 2015.
- [56] PerkinElmer Inc., “High Performance Lambda Spectroscopy Accessories,” 2010. .
- [57] J. F. Wager, D. a. Keszler, and R. E. Presley, *Transparent electronics*. 2008.

- [58] S. Zhuiykov, E. Kats, B. Carey, and S. Balendhran, “Proton intercalated two-dimensional WO₃ nano-flakes with enhanced charge-carrier mobility at room temperature,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 24, pp. 15029–15036, Nov. 2014.
- [59] M. Ha, J. T. Seo, P. L. Prabhumirashi, W. Zhang, M. L. Geier, M. J. Renn, C. H. Kim, M. C. Hersam, and C. D. Frisbie, “Aerosol Jet Printed, Low Voltage, Electrolyte Gated Carbon Nanotube Ring Oscillators with Sub-5 μ s Stage Delays,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 3, pp. 954–960, Mar. 2013.
- [60] M. Ha, Y. Xia, A. a Green, W. Zhang, M. J. Renn, C. H. Kim, M. C. Hersam, and C. D. Frisbie, “Printed, sub-3V digital circuits on plastic from aqueous carbon nanotube inks,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4388–95, Aug. 2010.
- [61] K. Hong, Y. H. Kim, S. H. Kim, W. Xie, W. D. Xu, C. H. Kim, and C. D. Frisbie, “Aerosol Jet Printed, Sub-2 V Complementary Circuits Constructed from P - and N -Type Electrolyte Gated Transistors,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 41, pp. 7032–7037, Nov. 2014.
- [62] Y. Xia, J. Cho, B. Paulsen, C. D. Frisbie, and M. J. Renn, “Correlation of on-state conductance with referenced electrochemical potential in ion gel gated polymer transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 1, p. 013304, 2009.
- [63] G. Wu, P. Feng, X. Wan, L. Zhu, Y. Shi, and Q. Wan, “Artificial Synaptic Devices Based on Natural Chicken Albumen Coupled Electric-Double-Layer Transistors,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 23578, Mar. 2016.
- [64] D.J.Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics Second Edition*. 2005.
- [65] X. Meng, F. Quenneville, F. Venne, E. Di Mauro, D. Işık, M. Barbosa, Y. Drolet, M. M. Natile, D. Rochefort, F. Soavi, and C. Santato, “Electrolyte-Gated WO₃ Transistors : Electrochemistry, Structure and Device Performance,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 37, pp. 1–14, 2015.

ANNEXE A – CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES (POLYMER SOURCE INC.)

Afin de caractériser la polydispersité et la masse moléculaire, l'entreprise Polymer Source utilise la technique de **chromatographie d'exclusion stérique**. Elle est utilisée à l'aide d'un chromatographe liquide. La température de transition vitreuse et le taux de réticulation des polymères est enregistrée par **calorimétrie différentielle à balayage**. Afin de caractériser le ratio des monomères contenus dans un hétéropolymère, la technique de **résonance magnétique nucléaire** est couramment utilisée.

La **chromatographie d'exclusion stérique** met à profit les volumes hydrodynamiques (la taille des macromolécules en solution) des polymères afin de les différencier par leur vitesse d'élution. Un mélange constitué de plusieurs polymères circule dans une colonne. Au moment de leur sortie, un réfractomètre permet d'identifier la nature des polymères par mesure de l'indice de réfraction.

La **calorimétrie différentielle à balayage (DSC)** consiste à conserver l'échantillon à étudier dans un même enceinte qu'un espèce en référence. L'espèce référence et à l'étude sont soumis à un balayage de température et les échanges énergétique entre l'échantillon et son environnement sont comparé à la référence avec son environnement. Lorsque l'échantillon subit des changements de phase, celui-ci absorbera ou dégagera plus de chaleur relativement s'il s'agit d'une réaction endothermique ou exothermique. À partir de courbes d'échange de chaleur en fonction de la température, il est possible d'identifier la température de transition vitreuse (origine de la pente de la courbe à la moitié de la montée des pics). L'aire sous la courbe d'un pic d'échange calorifique permet aussi d'extraire la quantité d'énergie nécessaire par gramme pour le changement de conformation des polymères, ce qui permet d'en tirer leur taux de réticulation.

Afin de connaître les différents ratios des monomères utilisés et la structure des polymères, la technique de **résonance magnétique nucléaire** est utilisée. Elle consiste à exposer la substance à l'étude à deux différents champs magnétique. Le premier est un champ magnétique relativement intense et continue (à l'échelle de 20 T). Celui-ci sert à séparer les états énergétiques pour deux états de spin nucléaire différent par effet Zeeman. La différence d'énergie des différents états de spin est donnée par:

$$\Delta E = h\nu = \frac{h\gamma B_0}{2\pi}$$

Où

Pour obtenir un niveau énergétique le plus stable possible, les noyaux atomiques ayant un moment dipolaire magnétique auront tendance à s'aligner dans la direction parallèle au champ. C'est la relation de Boltzmann qui dictera le ratio de population entre les états de spin up et down:

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{\Delta E}{k_b T}}$$

Suite à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour un électron au repos soumis à un champ magnétique, les composantes x et y du spin sont non-nuls et oscillent à la fréquence de Larmor $\omega = \gamma B_o$ [64]. Par la précession de Larmor, la moyenne des composantes perpendiculaires au champ magnétique des moments magnétiques de spin seront nulles.

Pour détecter le signal d'un spectre NMR, un deuxième champ magnétique est appliqué. Celui-ci est de haute fréquence et est perpendiculaire aux premiers champs magnétiques. Ce champs est un pulse de haute fréquence qui permettra d'entrer en résonance avec la précession de Larmor des noyaux d'intérêts. Prenons par exemple le cas de la résonance magnétique nucléaire des protons. Dans un tel cas, la fréquence du pulse est de 500 MHz. La différence d'électronégativité des atomes voisins aux noyaux d'hydrogènes présents dans une molécule aura un écrantage différent causé par la forme du nuage électronique qui forme l'orbitale moléculaire.

En envoyant un pulse a une certaine fréquence donnée, on amplifie les signaux de précession de Larmor et à la toute fin de l'excitation par ce pulse, on enregistre la relaxation magnétique des différents protons. Ce signal est appelé la 'Free Induction decay' (FID). C'est à ce moment que le champs magnétique est enregistré. Puisque le signal récolté est dans le domaine temporel, il faut appliquer une transformée de fourrier au signal temporel (FID) pour retrouver les spectres NMR traditionnels (figure 49) qui sont représentés par les pics de fréquence de relaxation magnétique pour chaque proton écrantés de façon distinct.

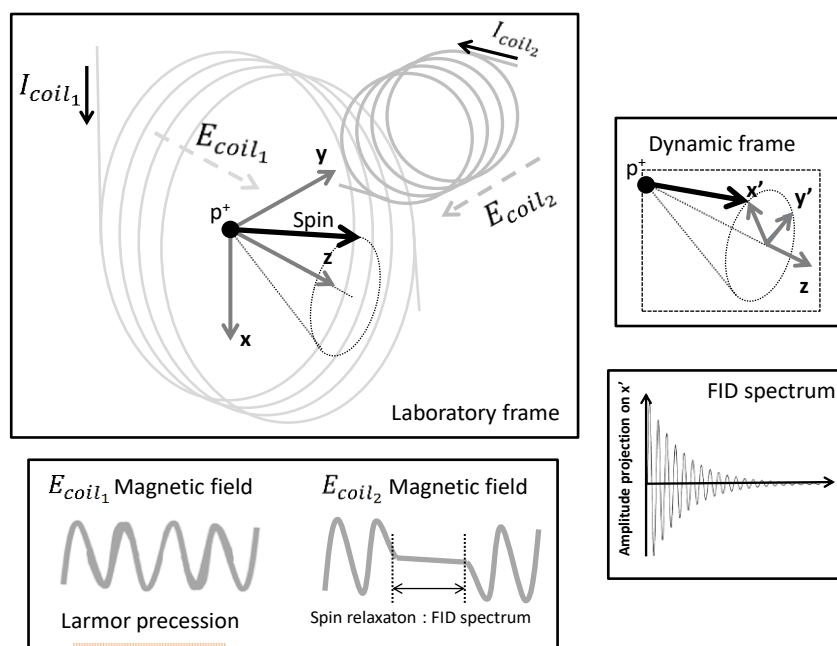


Figure 50: Illustration du principe de fonctionnement de la résonance magnétique nucléaire

ANNEXE B – EXTRAPOLATION DE LA TENSION DE SEUIL ET DÉTERMINATION DE LA MOBILITÉ PAR COURBE DE TRANSFER

1) Calcul de la capacitance spécifique

Pour calculer la capacitance spécifique, la valeur de l'impédance imaginaire obtenue par spectroscopie d'impédance électrochimique permet de définir la valeur de la capacitance et celle-ci est divisée par l'aire du WO_3 en contact avec le gel ionique. Soit : $(26\ 783 \pm 107) \ \Omega$ l'impédance imaginaire à $V_{gs} = -0.8\ V$ pour une fréquence de 1 Hz, la capacitance est de :

$$|C| = \left| \frac{1}{j\omega Z} \right| = \left| \frac{1}{j * 2 * \pi * 1 * 26783 \pm 107} \right| = 5.94 \pm 0.02 \ \mu F$$

L'incertitude de l'impédance provient de la résolution du potentiostat qui a été utilisé. Selon le fabricant, la mesure du courant est d'une résolution de 0.2% la lecture et la mesure de la tension électrique a une résolution de 0.2%. Ce qui fait 0.4% pour la mesure de l'impédance. Pour obtenir l'aire du WO_3 , nous utilisons un résultat obtenu lors d'une publication précédente de mesure de BET [65]. La surface spécifique du WO_3 est de $14 \frac{m^2}{g}$. La densité du WO_3 est obtenue en mesurant le poids de 4 échantillons de couches minces et elle est de $7.78 \pm 0.01 \frac{mg}{mm^3}$. Sachant que l'épaisseur moyenne des couches minces de WO_3 déposées durant cette maîtrise est de $200 \pm 50\ nm$, le poids de WO_3 déposé est de :

$$\begin{aligned} Poids_{WO_3} &= \\ (7.78 \pm 0.01) \frac{mg}{mm^3} * (200 \pm 50) \cdot 10^{-6} \ mm * (9 \pm 0.5) mm * (4 \pm 0.5) m &= \\ (0.056 \pm 0.02) \ mg & \end{aligned}$$

L'aire de contact entre les gels ioniques et le WO_3 est de :

$$A = 14 \frac{m^2}{g} * (0.056 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} g = (0.79 \pm 0.03) \cdot 10^{-3} m^2 = (7.9 \pm 0.3) cm^2$$

La capacitance spécifique de l'interface gel ionique/ WO_3 est donc :

$$C = (5.94 \pm 0.02) \mu F / (7.9 \pm 0.3) cm^2 = (0.76 \pm 0.03) \ \mu F/cm^2$$

Calcul des incertitudes (tension de seuil et mobilité des porteurs de charge)

Puisque la tension de seuil et la mobilité des porteurs de charges sont obtenues par extrapolation linéaire de la courbe $\sqrt{I_{ds}}$ en fonction de V_{gs} , l'incertitude des données reliées à la tension de seuil et la mobilité sont obtenues à partir de la méthode des pentes extrêmes. Cette méthode consiste à tenir compte de l'incertitude sur la donnée de $\sqrt{I_{ds}}$ et de V_{gs} et obtenir les pentes minimale et maximale possible à partir des domaines possibles des valeurs de $\sqrt{I_{ds}}$ et de V_{gs} . L'incertitude correspond à la moitié de la différence entre la pente maximale et la pente minimale. La valeur moyenne est la moyenne des pentes maximale et minimale.

L'incertitude de V_{gs} est obtenue de la même façon que pour V_{ds} . Leur incertitude provient de la feuille de spécification de l'instrument utilisé (Agilent B1500A) et vaut : $0.04\% \cdot (\text{la valeur absolue de la tension mesurée}) + 1.5 \cdot 10^{-7} + 1 \cdot 10^{-9} \cdot (\text{la valeur absolue de la tension mesurée})$. L'incertitude pour une valeur de courant mesuré par cet instrument est de $0.04\% \cdot (\text{la valeur absolue du courant mesuré}) + 2 \cdot 10^{-7} + 1 \cdot 10^{-9} \cdot (\text{la valeur absolue de la tension appliquée})$.

L'incertitude reliée aux valeurs de L et W sont de 0.5 μm et de 0.5 mm pour les erreurs de pointées réalisée à l'aide du logiciel qui accompagne le microscope Nikon et la règle de plastique utilisés pour faire ces mesures.

Reproductibilité des dispositifs

Tension de seuil :

$$V_{th_1} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{0.00346 \pm 0.00001}{0.00263 \pm 0.00002} = -1.31 \pm 0.01\text{V}$$

$$V_{th_2} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{0.00416 \pm 0.00003}{0.00234 \pm 0.00001} = -1.78 \pm 0.02\text{ V}$$

$$V_{th_3} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{0.00432 \pm 0.00002}{0.001786 \pm 0.000004} = -2.42 \pm 0.02\text{ V}$$

Mobilité :

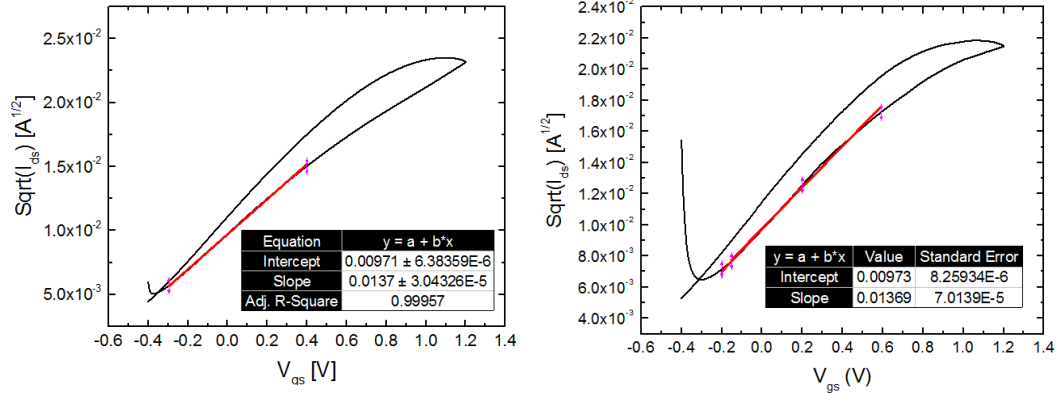
$$\begin{aligned}
 \mu_1 &= 2 * slope^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C} \\
 &= 2 * \left(0.00263 \pm 0.00002 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005)cm}{(0.4 \pm 0.05)cm} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6}F}{cm^2}} \\
 &= (0.05 \pm 0.01) \frac{cm^2}{Vs}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mu_2 &= 2 * slope^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C} \\
 &= 2 * \left(0.00234 \pm 0.00001 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005)cm}{(0.4 \pm 0.05)cm} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6}F}{cm^2}} \\
 &= (0.04 \pm 0.02) \frac{cm^2}{Vs}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mu_3 &= 2 * slope^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C} \\
 &= 2 * \left(0.001786 \pm 0.000004 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005)cm}{(0.4 \pm 0.05)cm} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6}F}{cm^2}} \\
 &= (0.021 \pm 0.009) \frac{cm^2}{Vs}
 \end{aligned}$$

Nature du copolymère

SMS



Tension de seuil :

$$V_{th1} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{0.00967 \pm 0.00002}{0.01343 \pm 0.00001} = -0.720 \pm 0.003 \text{ V}$$

$$V_{th2} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{0.0092 \pm 0.0005}{0.01273 \pm 0.00001} = -0.72 \pm 0.04 \text{ V}$$

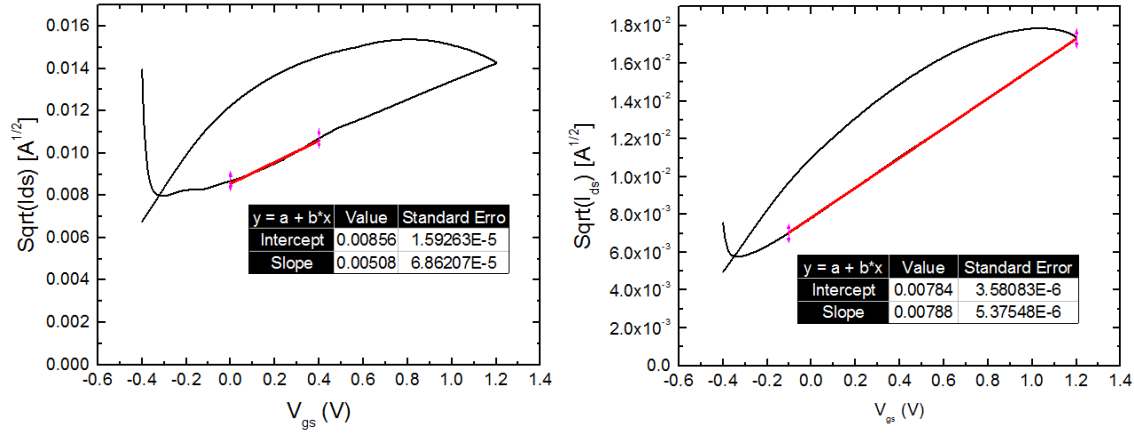
Mobilité :

$$\begin{aligned} \mu_1 &= 2 * \text{slope}^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C} \\ &= 2 * \left(0.01343 \pm 0.00001 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005) \text{ cm}}{(0.4 \pm 0.05) \text{ cm}} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) * \frac{10^{-6} \text{ F}}{\text{cm}^2}} \\ &= (1.2 \pm 0.2) \frac{\text{cm}^2}{V s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_2 &= 2 * \text{slope}^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C} \\ &= 2 * \left(0.01273 \pm 0.00001 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005) \text{ cm}}{(0.4 \pm 0.05) \text{ cm}} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) * \frac{10^{-6} \text{ F}}{\text{cm}^2}} \end{aligned}$$

$$= (1.1 \pm 0.2) \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}$$

SOS



De la même façon que précédemment :

$$V_{th_1} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{0.00781 \pm 0.00001}{0.008075 \pm 0.000004} = -0.967 \pm 0.002 \text{ V}$$

$$V_{th_2} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{0.00881 \pm 0.00001}{0.004525 \pm 0.000001} = -1.947 \pm 0.003 \text{ V}$$

Mobilité :

$$\begin{aligned} \mu_1 &= 2 * \text{slope}^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C} \\ &= 2 * \left(0.008075 \pm 0.000004 \frac{\text{C}^{\frac{1}{2}}}{\text{V s}^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005) \text{cm}}{(0.4 \pm 0.05) \text{cm}} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) * \frac{10^{-6} \text{F}}{\text{cm}^2}} \\ &= (0.4 \pm 0.1) \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}} \end{aligned}$$

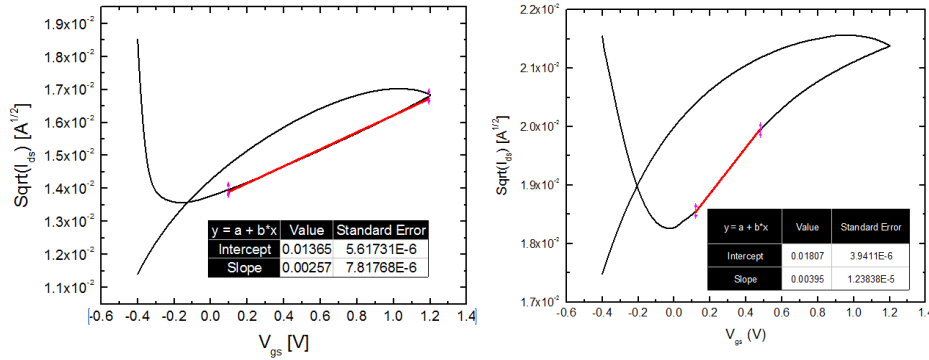
$$\mu_2 = 2 * \text{slope}^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C}$$

$$= 2 * \left(0.004525 \pm 0.000001 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005) \text{cm}}{(0.4 \pm 0.05) \text{cm}} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6} \text{F}}{\text{cm}^2}}$$

$$= (0.13 \pm 0.03) \frac{\text{cm}^2}{V s}$$

Dimension du filtre

9 mm x 4 mm (2 mm x 5 mm)



De la même façon que précédemment :

$$V_{th1} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{0.01371 \pm 0.00001}{0.002582 \pm 0.000001} = -5.310 \pm 0.006 \text{ V}$$

$$V_{th2} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{0.01810 \pm 0.00001}{0.003802 \pm 0.000001} = -4.761 \pm 0.004 \text{ V}$$

Mobilité :

$$\mu_1 = 2 * \text{slope}^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C}$$

$$= 2 * \left(0.002582 \pm 0.000001 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005) \text{cm}}{(0.4 \pm 0.05) \text{cm}} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6} \text{F}}{\text{cm}^2}}$$

$$= (0.04 \pm 0.01) \frac{\text{cm}^2}{V s}$$

$$\mu_2 = 2 * slope^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C}$$

$$= 2 * \left(0.003802 \pm 0.000001 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005) cm}{(0.4 \pm 0.05) cm} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6} F}{cm^2}}$$

$$= (0.10 \pm 0.02) \frac{cm^2}{V s}$$

3 mm x 6 mm (1 mm x 4 mm)

Puisque la dimension du filtre est changée, l'aire de surface entre le WO₃ et le gel ionique est changée. Pour calculer la nouvelle aire de surface, il faut reprendre les calculs précédents concernant le poids de WO₃ et l'aire de surface :

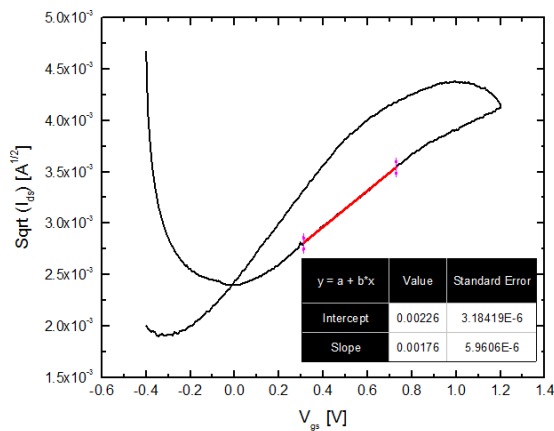
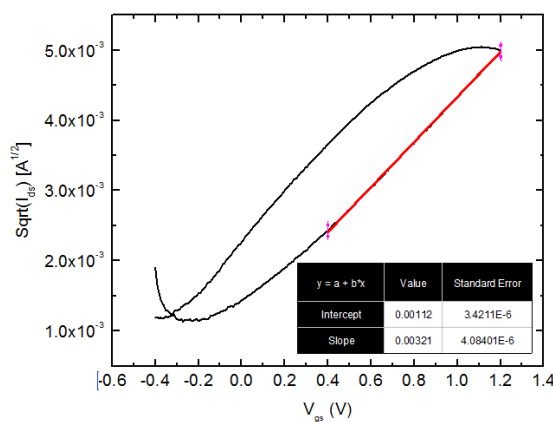
$$Poids_{WO_3} = 7.78 \frac{mg}{mm^3} * 200 \cdot 10^{-6} mm * 3 mm \times 6 mm = 0.028 mg$$

L'aire de contact entre les gels ioniques et le WO₃ est de :

$$A = 14 \frac{m^2}{g} * 0.028 \cdot 10^{-3} g = 0.392 \cdot 10^{-3} m^2 = 3.92 cm^2$$

La capacitance spécifique de l'interface gel ionique/WO₃ est donc :

$$C = 5.94 \mu F / 3.92 cm^2 = 1.52 \mu F/cm^2$$



De la même façon que précédemment :

$$V_{th_1} = -\frac{intercept}{slope} = -\frac{0.0012 \pm 0.0001}{0.00318 \pm 0.00002} = -0.38 \pm 0.03 \text{ V}$$

$$V_{th_2} = -\frac{intercept}{slope} = -\frac{0.00225 \pm 0.00004}{0.00179 \pm 0.00002} = -1.40 \pm 0.04 \text{ V}$$

Mobilité :

$$\mu_1 = 2 * slope^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C}$$

$$= 2 * \left(0.00318 \pm 0.00002 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005)cm}{(0.4 \pm 0.05)cm} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6}F}{cm^2}}$$

$$= (0.07 \pm 0.02) \frac{cm^2}{V s}$$

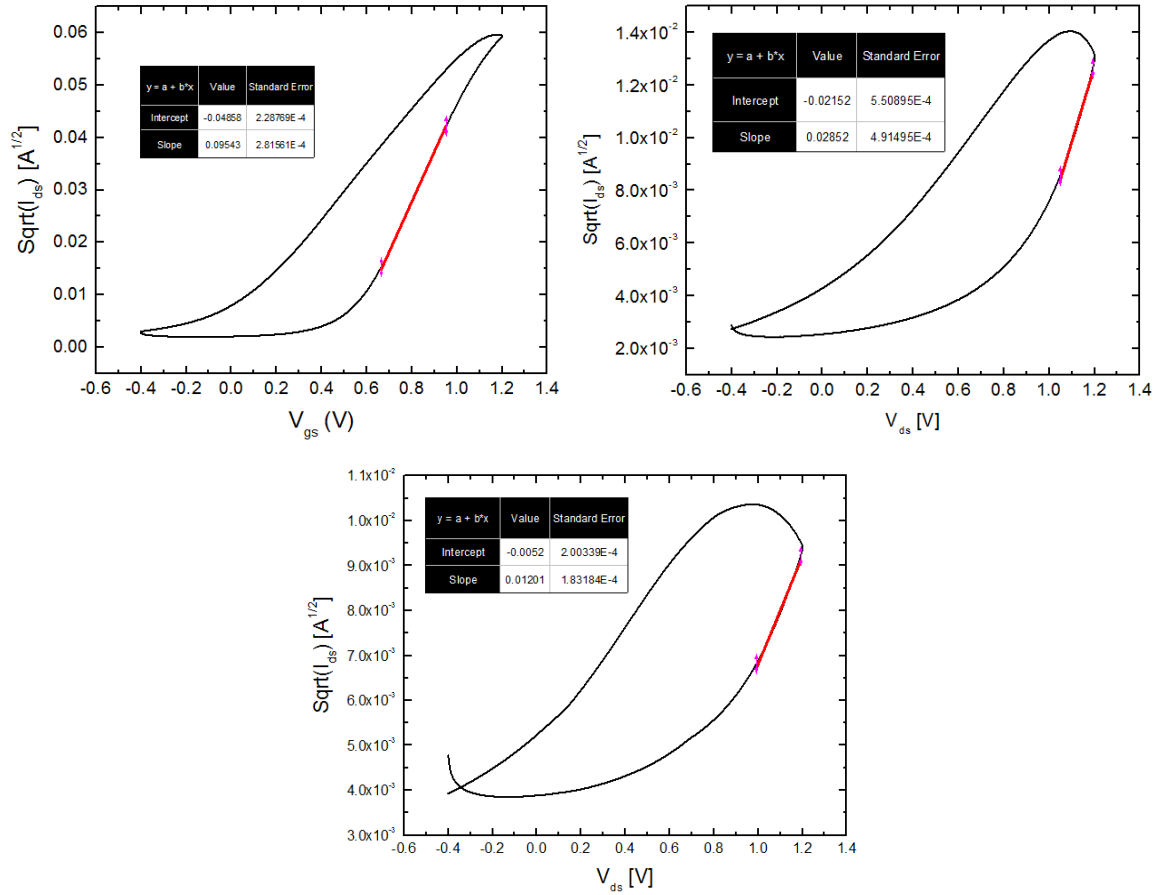
$$\mu_2 = 2 * slope^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C}$$

$$= 2 * \left(0.00179 \pm 0.00002 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005)cm}{(0.4 \pm 0.05)cm} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6}F}{cm^2}}$$

$$= (0.021 \pm 0.005) \frac{cm^2}{V s}$$

Épaisseur du gel ionique

Avec une épaisseur de $0.06 \mu\text{L}/\text{mm}^2$



De la même façon que précédemment :

$$V_{th_1} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{-0.047349 \pm 0.000004}{0.09373 \pm 0.00004} = 0.5052 \pm 0.0003 \text{ V}$$

$$V_{th_2} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{-0.0194 \pm 0.0002}{0.02670 \pm 0.00001} = 0.727 \pm 0.008 \text{ V}$$

$$V_{th_3} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{-0.00541 \pm 0.00003}{0.01230 \pm 0.00001} = 0.440 \pm 0.003 \text{ V}$$

Mobilité :

$$\mu_1 = 2 * \text{slope}^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C}$$

$$\begin{aligned}
&= 2 * \left(0.09373 \pm 0.00004 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005) \text{cm}}{(0.4 \pm 0.05) \text{cm}} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6} \text{F}}{\text{cm}^2}} \\
&= (58 \pm 12) \frac{\text{cm}^2}{V s}
\end{aligned}$$

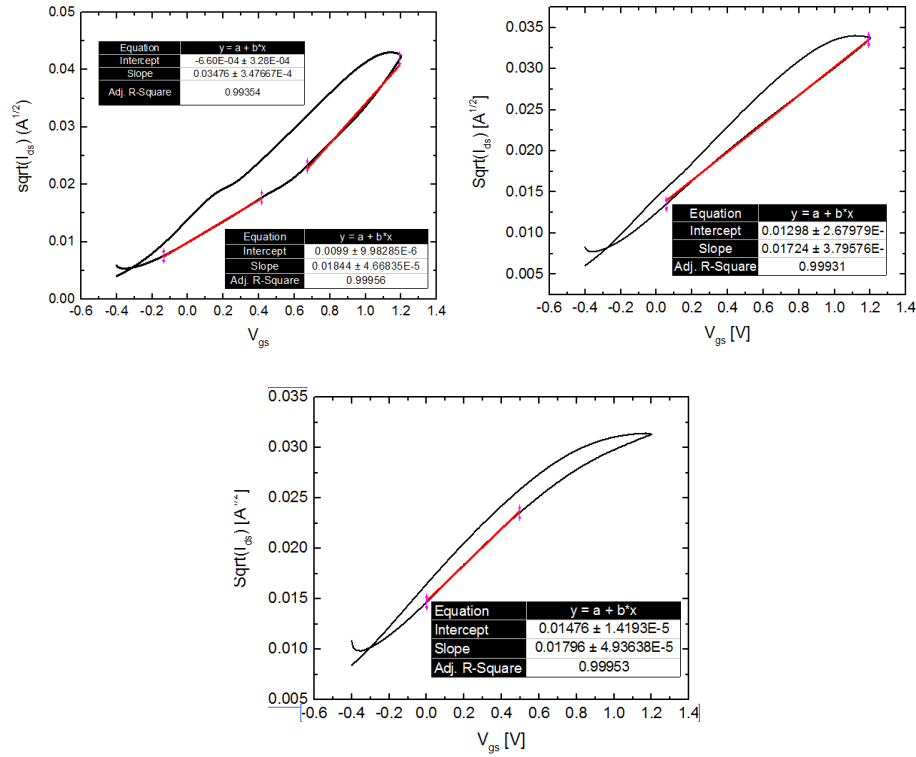
$$\mu_2 = 2 * slope^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C}$$

$$\begin{aligned}
&= 2 * \left(0.02670 \pm 0.00001 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005) \text{cm}}{(0.4 \pm 0.05) \text{cm}} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6} \text{F}}{\text{cm}^2}} \\
&= (4 \pm 1) \frac{\text{cm}^2}{V s}
\end{aligned}$$

$$\mu_3 = 2 * slope^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C}$$

$$\begin{aligned}
&= 2 * \left(0.01230 \pm 0.00001 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005) \text{cm}}{(0.4 \pm 0.05) \text{cm}} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6} \text{F}}{\text{cm}^2}} \\
&= (1.0 \pm 0.2) \frac{\text{cm}^2}{V s}
\end{aligned}$$

Pour une épaisseur de $0.27 \mu\text{L}/\text{mm}^2$



De la même façon:

$$V_{th_1} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{0.00998 \pm 0.00001}{0.018528 \pm 0.000005} = -0.5386 \pm 0.0007 \text{ V}$$

$$V_{th_2} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{0.01248 \pm 0.00001}{0.01764 \pm 0.00001} = -0.707 \pm 0.001 \text{ V}$$

$$V_{th_3} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{0.01468 \pm 0.00001}{0.01786 \pm 0.00001} = -0.8219 \pm 0.0006 \text{ V}$$

Mobilité :

$$\mu_1 = 2 * \text{slope}^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C}$$

$$= 2 * \left(0.018528 \pm 0.000005 \frac{\text{C}^{\frac{1}{2}}}{\text{V s}^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005) \text{ cm}}{(0.4 \pm 0.05) \text{ cm}} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6} \text{ F}}{\text{cm}^2}}$$

$$= (2.3 \pm 0.5) \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}$$

$$\mu_2 = 2 * slope^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C}$$

$$= 2 * \left(0.01764 \pm 0.00001 \frac{\text{C}^{\frac{1}{2}}}{\text{V s}^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005) \text{cm}}{(0.4 \pm 0.05) \text{cm}} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6} \text{F}}{\text{cm}^2}}$$

$$= (2.0 \pm 0.4) \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}$$

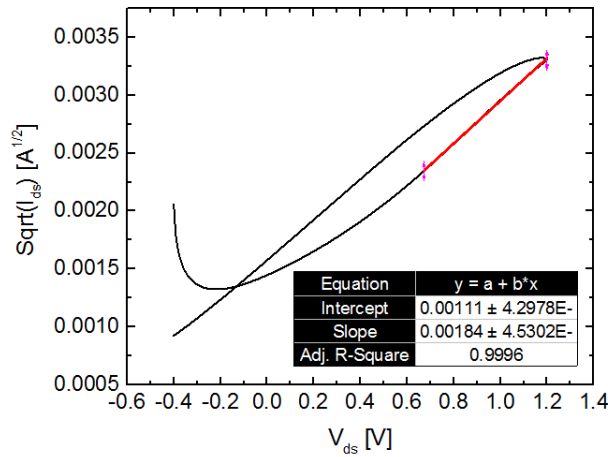
$$\mu_3 = 2 * slope^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C}$$

$$= 2 * \left(0.01786 \pm 0.00001 \frac{\text{C}^{\frac{1}{2}}}{\text{V s}^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005) \text{cm}}{(0.4 \pm 0.05) \text{cm}} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6} \text{F}}{\text{cm}^2}}$$

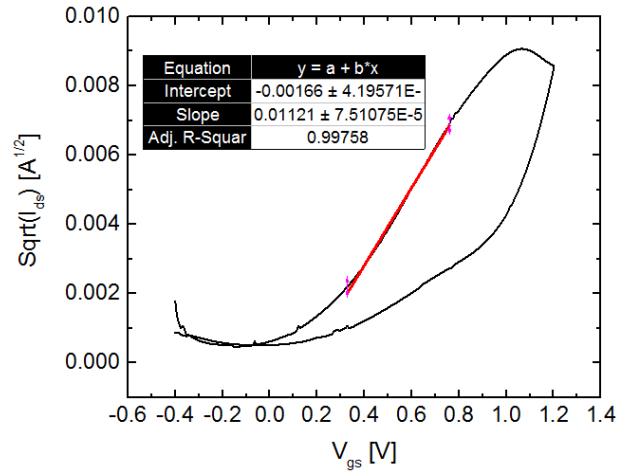
$$= (2.1 \pm 0.5) \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}$$

Nature des électrodes *drain* et *source*

ITO



Or



$$V_{th1} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{0.00113 \pm 0.00006}{0.00181 \pm 0.00002} = -0.62 \pm 0.04 \text{ V}$$

$$V_{th2} = -\frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = -\frac{-0.0015 \pm 0.0001}{0.0110 \pm 0.0001} = 0.14 \pm 0.01 \text{ V}$$

Régime de saturation

$$\begin{aligned} \mu_1 &= 2 * \text{slope}^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C} \\ &= 2 * \left(0.00181 \pm 0.00002 \frac{\text{C}^{\frac{1}{2}}}{\text{V s}^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005) \text{ cm}}{(0.4 \pm 0.05) \text{ cm}} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6} \text{ F}}{\text{cm}^2}} \\ &= (0.022 \pm 0.005) \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mu_2 &= 2 * slope^2 * \frac{L}{W} * \frac{1}{C} \\
&= 2 * \left(0.0110 \pm 0.0001 \frac{C^{\frac{1}{2}}}{V s^{\frac{1}{2}}} \right)^2 * \frac{(0.0010 \pm 0.00005)cm}{(0.4 \pm 0.05)cm} * \frac{1}{(0.76 \pm 0.03) \cdot \frac{10^{-6}F}{cm^2}} \\
&= (0.8 \pm 0.2) \frac{cm^2}{Vs}
\end{aligned}$$

Régime Linéaire

$$\begin{aligned}
\mu_1 &= \frac{I_{ds}}{V_{ds}} \cdot \frac{L}{W} \cdot \frac{1}{ne} \\
&= \frac{(2.89 \pm 0.02) \cdot 10^{-5} \frac{C}{s}}{(0.3000 \pm 0.0001)V} \cdot \frac{(0.0010 \pm 0.00005)cm}{(0.4 \pm 0.05)cm} \cdot \frac{1}{(465\,148 \pm 1) \cdot 10^9 cm^{-2} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}C} \\
&= (0.032 \pm 0.006) \frac{cm^2}{Vs}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mu_2 &= \frac{I_{ds}}{V_{ds}} \cdot \frac{L}{W} \cdot \frac{1}{ne} \\
&= \frac{(43 \pm 0.02) \cdot 10^{-5} \frac{C}{s}}{(0.3000 \pm 0.0001)V} \cdot \frac{(0.0010 \pm 0.00005)cm}{(0.4 \pm 0.05)cm} \cdot \frac{1}{(230\,369 \pm 1) \cdot 10^7 cm^{-2} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}C} \\
&= (0.6 \pm 0.1) \frac{cm^2}{Vs}
\end{aligned}$$